

Geschlossen am 25. Juli 1896.

1896.

Jg. 8.

ANNALEN  
DER  
PHYSIK UND CHEMIE.

BEGRÜNDET UND FORTGEFÜHRT DURCH

F. A. C. GREN, L. W. GILBERT, J. C. POGGENDORFF.

NEUE FOLGE

BAND 58. HEFT 4.

DER GANZEN FOLGE 204. BANDES 4. HEFT

UNTER MITWIRKUNG

DER PHYSIKALISCHEN GESELLSCHAFT ZU BERLIN

UND INSHERVON

M. PLANCK

HERAUSGEGEBEN VON

G. UND E. WIEDEMANN.

MIT DREI TAFELN.



LEIPZIG, 1896.

VERLAG VON JOHANN AMBROSIUS BARTH.  
(ARTHUR MEINER.)

Bestellungen auf die „Annalen“ werden von allen Buchhandlungen, von den Postbüros und von der Verlagbuchhandlung angenommen. Preis für den in 12 Heften (= 3 Bänden) ausgegebenen Jahrgang 36 A.

## In h a l t.

	Seite
1. Br. Donath. Bolometrische Untersuchungen über Absorptions-spectra fluorescirender Substanzen und ätherischer Oele . . . . .	609
2. W. Wien. Ueber die Energievertheilung im Emissionspectrum eines schwarzen Körpers . . . . .	662
3. A. Pflüger. Zur anomalen Dispersion absorbirender Substanzen . . . . .	670
4. J. R. Rydberg. Die neuen Grundstoffe des Cleveitgases . . . . .	674
5. L. Arons. Ueber die Deutung der Polarisationerscheinungen an dünnen Metallmembranen . . . . .	680
6. W. Leick. Ueber das magnetische Verhalten galvanischer Eisen-, Nickel- und Cobaltniederschläge . . . . .	691
7. V. v. Lang. Ueber die Symmetrieverhältnisse der Krystalle . .	716
8. M. Wien. Ueber die Periode, für welche die Amplitude einer erzwungenen Schwingung ein Maximum wird . . . . .	725
9. W. Wien. Ueber die auf einer schweren Flüssigkeit möglichen Wellen von sehr kleiner Höhe . . . . .	729
10. W. Müller-Erzbach. Neue Versuche über die Fernwirkung der Adsorptionskraft und ihre Abnahme bei zunehmender Dicke der adsorbierten Schichten . . . . .	736
11. A. Schliamp. Ueber eine Bestimmung specifischer Wärmen mittels des electrischen Stromes . . . . .	759
12. O. Müller. Einige Bemerkungen über Röntgen-Strahlen . . .	771
13. M. Eschenhagen. Werthe der erdmagnetischen Elemente zu Potsdam für das Jahr 1895 . . . . .	775
Diesem Hefte liegt bei:	
W. Nernst. Ueber Berührungselectricität. (Referat für die 68. Versammlung deutscher Naturforscher und Aerste in Frankfurt a. M., Section Physik.)	

Die geehrten Herren Mitarbeiter erlaubt sich die Redaction der Annalen ergebenst zu ersuchen:

- 1) Die Manuscripte druckfertig einsliefern und in den Correcturen den beim Druck für sie verwendeten Raum nicht zu überschreiten;
- 2) die Zeichnungen in möglichst sorgfältiger Ausführung den Abhandlungen auf besonderen Blättern beizulegen (nicht in das Manuscript selbst einzzeichnen), sowie, da die Figuren fortan möglichst in den Text eingefügt werden sollen, recht genau die Stelle des Manuscriptes anzugeben, wo sie hingehören;
- 3) Citate am Rande oder unten auf den Seiten der Manuscripte (nicht in dem Text selbst) und zwar möglichst in der in den „Fortschritten der Physik“ üblichen Form mit Angabe des Namens, der Band-, Seiten- und Jahreszahl aufzuführen;
- 4) falls ausnahmsweise mehr als die 50 von der Verlagsbuchhandlung kostenfrei gelieferten Sonderabdrücke gewünscht werden, dies bei Rücksendung des ersten Correcturbogens an die Druckerei auf dessen erster Seite gefälligst bemerken, alle anderen, die Sonderabdrücke betreffenden Mittheilungen aber an die Verlagsbuchhandlung richten zu wollen.

Anderweitiger Abdruck der für die Annalen bestimmten Abhandlungen oder Uebersetzung derselben innerhalb der gesetzlichen Schutzfrist ist nur mit Genehmigung der Redaktion und Verlagsbuchhandlung gestattet.





## THE JOURNAL OF PHYSICAL CHEMISTRY.

---

The publication, in the English language, of a Journal of Physical Chemistry will begin in October of this year. This journal is to be issued upon the first of every month—except in July, August and September when no numbers will appear. It will contain articles embodying original research in all branches of Experimental and Theoretical Physical Chemistry; and this matter will be supplemented by thorough and prompt reviews of the current literature of the subject, i. e., of all journal articles and books which bear upon any phase of it. The new publication will accordingly present a continuous and complete account of all work done in the field in question after June, 1896.

The subscription price will be the nominal sum of two dollars and one-half (in England ten shillings, in Germany ten marks) per volume, i. e. per year, the first volume running to the close of 1897 and comprising twelve numbers. All communications concerning either articles or subscriptions should be addressed to

The Journal of Physical Chemistry, Ithaca, N. Y., U. S. A.

### THE EDITORS:

Prof. Dr. Wilder D. Bancroft.

Prof. Dr. Joseph E. Trevor.

Cornell University, July, 1896.

ge  
irg  
tra  
sc  
er  
A  
un  
di  
de  
be  
gl

ni  
im  
K  
m  
ba  
fü  
po

de  
tr  
M  
L  
sc

**Ueber Berührungelectricität; von W. Nernst.**

(Referat für die 68. Versammlung deutscher Naturforscher und Aerzte  
in Frankfurt a. M., Section Physik.)

Viele Erfahrungen weisen darauf hin, dass sich im allgemeinen beim Contact zweier homogener Substanzen, die irgend eine (z. B. durch chemische Zusammensetzung, Concentration, Temperatur, Druck oder dergleichen bedingte) Verschiedenheit aufweisen, eine *Potentialdifferenz* ausbildet und erhält. Die Erforschung dieser Potentialdifferenz, und zwar A. *ihre experimentelle Messung*, B. *ihre theoretische Erklärung und Berechnung* (Klarlegung der Natur der Kräfte, welche die Scheidung der Electricitäten bedingen) bildet das Problem der Berührungelectricität, dessen gegenwärtiger Stand wohl am besten erläutert wird durch C., *kritische Besprechung und Vergleichung der nach A. und B. erhaltenen Ergebnisse*.

**A. Messung der Berührungelectricität.**

Die erwähnten Potentialdifferenzen bewirken die galvanische Stromerzeugung; aber es ist nicht möglich, aus der im geschlossenen Stromkreis auftretenden electromotorischen Kraft jene Grössen zu berechnen, weil in jedem Stromkreis mindestens drei Berührungsstellen vorhanden sind, und offenbar vorhanden sein müssen, damit im Kreise die Möglichkeit für eine Stromrichtung gegeben ist. Um einzelne Contactpotentiale zu messen, sind folgende Methoden benutzt worden:

a) *Methode von Volta*: directe electrometrische Messung der geschiedenen und condensatorisch auf hohes Potential transformirten Electricitätsmengen (1). Bekanntlich setzt die Methode voraus, dass die betreffenden beiden Leiter gegen Luft keine Potentialdifferenz zeigen, eine mehr als unwahrscheinliche Annahme. In der That hält wohl gegenwärtig

kaum jemand die ursprüngliche Deutung aufrecht, die Volta seinen Fundamentalversuchen gab (2).

b) *Methode von Edlund*, der den Peltiereffect  $Q$  zwischen zwei Metallen der electrischen Arbeit gleichsetzte (3); daraus resultirt  $Q = E$  ( $E$  = Potentialdifferenz). Diese Methode macht die Annahme, dass der Uebertritt des Stromes von einem Metall in ein anderes vergleichbar einem Vorgang ist, wie z. B. der Compression eines idealen Gases, woselbst die aufgewandte Compressionsarbeit als Compressionswärme wieder erscheint. Diese Annahme ist zunächst *rein willkürlich*; als *unstatthaft* wird sie dadurch erwiesen, dass die theoretisch und experimentell wohl begründete W. Thomson'sche Gleichung der Thermoelectricität

$$Q = T \frac{dE}{dT}$$

für  $Q = E$  das Resultat gibt, dass  $Q$  der absoluten Temperatur proportional sein muss, was im völligen Gegensatz zu den Ergebnissen des Versuchs sich befindet.

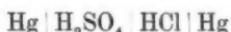
c) *Methode von Helmholtz*, die auf der Erscheinung der Electrocapillarität beruht, also nur verwendbar ist für den Contact zwischen einem flüssigen, leicht polarisirbaren Metall und einem Electrolyt. Aus der Potentialtheorie folgt, dass mit dem Phänomen der Berührungsselectricität das Auftreten einer electrostatischen Doppelschicht nothwendig verbunden ist (4). Andererseits muss eine solche Doppelschicht vermöge ihrer electrostatischen Wirkung die Capillarspannung stets verkleinern, und Helmholtz erklärt daher *das Maximum, das die Capillarconstante des polarisierten Quecksilbers zeigt, als den Punkt, wo Metall und Electrolyt keine Doppelschicht und demgemäß keine Potentialdifferenz besitzen* (5).

Combinirt man also eine sehr grosse Quecksilberoberfläche mit einer sehr kleinen und polarisirt die so gebildete, mit einem beliebigen Electrolyt beschickte Zelle, so ist beim Maximum der Oberflächenspannung der kleinen Electrode die polarisirende Kraft gleich der natürlichen Potentialdifferenz (Contactpotential) zwischen Quecksilber und dem Electrolyten, da ja die grosse Electrode nicht merklich polarisirt ist. Es fanden neuerdings auf diesem Wege Rothmund und später G. Meyer (6)

	I	II
Hg   H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	0,926	0,924
Hg   HCl	0,560	0,560
Hg   KCl	0,560	0,560
Hg   CNSK	0,534	0,532
Hg   KJ	0,437	0,438
Hg   Na <sub>2</sub> S	— 0,030	— 0,001

Der Pfeil zeigt an, in welcher Richtung ein von jener Potentialdifferenz gelieferter Strom fliessen würde; die Ueber-einstimmung zwischen den von zwei verschiedenen Beobachtern gewonnenen Zahlen (Volt) I und II zeigt, dass die Bestimmung hinreichend exact auszuführen ist.

Combinirt man aus jenen Lösungen paarweise ein Element, z. B.



(natürlich mit Anwendung von Lösungen der gleichen Concentration wie bei obigen Versuchen), so kann eine Differenz zwischen der electromotorischen Kraft dieser Zelle  $E$  und der Grösse  $c_1 - c_2$ , wenn  $c_1$  und  $c_2$  die Potentialdifferenzen zwischen Quecksilber und Electrolyt bedeuten, nur als das Contact-potential zwischen den beiden Lösungen gedeutet werden. Es berechnen sich so aus den ebenfalls von Rothmund und Meyer in guter Uebereinstimmung gefundenen Werthen von  $E$  folgende unter ber. 1 verzeichnete Contactpotentiale:

→	ber. 1	ber. 2
HCl   H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	0,025	0,010
KCl   HCl	0,022	0,028
KCl   CNSK	0,161	0,000
KCl   KJ	0,247	0,000
KCl   Na <sub>2</sub> S	0,419	0,000

d) Eine Abänderung der Methode c beruht auf der Anwendung tropfender Quecksilberelectroden (7). Dürfte man die (polarisirbare) Quecksilberelectrode als einen völlig isolirenden Condensator auffassen, so würde bei starker Vergrösserung der vom Electrolyt bespülten Quecksilberoberfläche alsbald die Ladung der Electrode und somit die Potentialdifferenz zwischen Electrolyt und Metall verschwinden; und so schloss denn Helmholz: „dass, wenn eine schnell abtropfende und übrigens isolirte Quecksilbermasse durch die tropfende Spitze mit einem Electrolyten in Berührung ist, das Quecksilber und der Electrolyt kein verschiedenes Potential haben können.“

Allein in Wirklichkeit verhält sich die Quecksilberoberfläche nicht wie ein isolirender Condensator (8) (thäte er das, so würde sich ja eine „natürliche Potentialdifferenz“ gar nicht ausbilden können) und demgemäß findet die Entladung der Tropfelectrode bisweilen gar nicht und oft nur mangelhaft statt. So lange man kein Mittel besitzt, um zu entscheiden, inwieweit die Electrode sich entladen hat, ist diese Methode sehr bedenklich; trotz der grossen Sorgfalt, die ein so hervorragender Experimentator wie Paschen (9) der Tropfelectrode hat angedeihen lassen, sind die mit ihr erhaltenen Zahlen so widerspruchsvoll, dass auf sie kaum Werth zu legen ist. Die freiwillige Depolarisation, welche die Tropfelectrode unbrauchbar macht, äussert sich bei der Methode c in der Existenz des *Reststromes*; letzterer bringt prinzipiell weiter keine Störung, als dass die polarisirende Kraft um die Correctionsgrösse Stromstärke mal Widerstand zu verkleinern ist, um diejenige zu erhalten, die ohne jene freiwillige Depolarisation die Polarisation bis zum Maximum hervorrufen würde.

#### B. Theoretische Berechnung von Contactpotentialen.

Das allgemeine Princip, durch welches man zu einer solchen Berechnung gelangt ist, lässt sich folgendermaassen charakterisiren. Bekannt seien die Gesetze eines beliebigen Phänomens, das wir auf eine Ortsveränderung von (*electrisch neutralen*) *Molekülen* zurückführen; wir wollen im Folgenden dies Phänomen kurz als „*Molecularphänomen*“ bezeichnen. Wenn wir nun die gleichen Gesetze auf das entsprechende Phänomen anwenden, bei dem *Ionen* eine Ortsveränderung erfahren (wobei wir den von Arrhenius geschaffenen Begriff der freien Ionen und seine Methoden zur Bestimmung ihrer Menge hinzuzuziehen haben), so führt die Uebertragung der Gesetze des *Molecularphänomens* auf das entsprechende Ionenphänomen im allgemeinen zu *einer Trennung der positiven von den negativen Ionen, d. h. zu einer Scheidung von Electricität und dementsprechender Ausbildung einer Potentialdifferenz*. Wegen der ungeheuer grossen electrostatischen Capacität der Ionen kann diese Trennung nur in unwägbaren Mengen geschehen, weil die electrostatischen Kräfte alsbald der weiteren Trennung ein

Ende bereiten, und die Grösse der letzteren gibt das Contactpotential.

Im Folgenden soll für die bisher untersuchten Fälle das Molecularphänomen und daran anschliessend das entsprechende Ionenphänomen, das zur Berechnung des Contactpotentials führt, kurz erläutert werden.

1. *Potentialdifferenz zwischen einer verdünnten und einer concentrirteren Lösung des gleichen Electrolytes.* Molecularphänomen: Diffusion von Nichtelectrolyten. Es ist die Stoffmenge  $dS$ , die in der Zeit  $dz$  durch den Querschnitt  $q$  eines Diffusionscylinders in der Richtung der  $X$ -Axe wandert.

$$(1) \quad dS = -W q \frac{dp}{dx} dz,$$

worin  $W$  die Beweglichkeit der Moleküle des gelösten Stoffes (= reciproker Werth der Reibung) und  $p$  seinen osmotischen Druck bezeichnet. — Ionenphänomen: Diffusion eines Elektrolytes. Beide Ionen müssen gleich schnell diffundieren, weil sonst ungeheure Anhäufungen von Electricität stattfänden. Gleichung 1 gibt aber, auf jedes einzelne Ion angewandt, verschiedene Diffusionsgeschwindigkeit, es muss ein Potentialgefälle  $dP/dx$  regulirend hinzutreten. Die Bedingung gleicher Diffusionsgeschwindigkeiten liefert

$$(2) \quad U \left( \frac{dp}{dx} + c \frac{dP}{dx} \right) = V \left( \frac{dp}{dx} - c \frac{dP}{dx} \right),$$

worin  $U$  und  $V$  die Ionenbeweglichkeiten von Anion und Kation,  $c$  ihre gemeinschaftliche Concentration bedeuten. Daraus ist der Werth des Potentialgefälles zu berechnen; durch Gleichung 2 scheint zum ersten Mal das Problem der Berührungs-electricität in einem speciellen Fall gelöst zu sein (10).

Die Verallgemeinerung obiger Gleichungen (Molecularphänomen: Diffusion von Gemischen von Nichtelektrolyten, Ionenphänomen: Diffusion von Salzgemischen) liefert die allgemeine Theorie der Potentialdifferenz zwischen beliebigen, jedoch nicht zu concentrirten Lösungen (11); bei der Untersuchung stark concentrirter Lösungen würde die Aenderung des Mediums (Auftreten specificher Cohäsionskräfte, dielektrische Anziehung der Ionen seitens des Mediums u. dergl.) zu berücksichtigen sein.

In den Flüssigkeitsketten kommen die Contactpotentiale zwischen Lösungen zur Wirkung; die bisherigen Untersuchungen bestätigen ausnahmslos die obigen Gleichungen (12).

2. *Potentialdifferenz zwischen Stellen verschiedener Temperatur einer Lösung.* Hier ist anzunehmen, dass auf den gelösten Stoff außer den osmotischen Kräften solche specifischer Natur wirken, die dadurch bedingt sind, dass längs des Temperaturgefälles die Natur des Mediums sich ändert. Molecularphänomen: Phänomen von Soret für Nichtelectrolyte, das bekanntlich in der Wanderung des gelösten Stoffes längs des Temperaturgefälles und in einer dadurch bedingten theilweisen Entmischung einer Lösung besteht. Ionenphänomen: Das gleiche Phänomen für Electrolyte. Es folgt leicht als Bedingung dafür, dass gleichviel positive wie negative Ionen längs des Temperaturgefälles wandern, die Gleichung

$$(3) \quad U \left( \frac{dp}{dx} + c \frac{dP}{dx} + ck' \frac{dT}{dx} \right) = V \left( \frac{dp}{dx} - c \frac{dP}{dx} + ck'' \frac{dT}{dx} \right),$$

worin  $T$  die variable Temperatur bedeutet und  $k'$  und  $k''$  die Kräfte angeben, welche die Ionen außer den osmotischen Kräften längs des Temperaturgefälles treiben. Die Theorie, die van't Hoff (13) für das Phänomen von Soret gegeben hat, setzt  $k' = k'' = 0$ , was aber der Wirklichkeit nicht immer entsprechen dürfte. — Selbstverständlich ist Gleichung 3 ohne weiteres der Verallgemeinerung für den Fall beliebig vieler gelöster Stoffe fähig.

3. *Potentialdifferenz zwischen zwei verdünnten Lösungen in zwei nicht mischbaren Lösungsmitteln.* Zwischen zwei Phasen, z. B. zwischen Wasser und Benzol, vertheilt sich jede Molekülgattung in constantem Concentrationsverhältniss — Molecularphänomen (sog. Vertheilungssatz). Bei der Vertheilung eines Electrolytes zwischen zwei Lösungsmitteln (Ionenphänomen) ist der gleiche Satz auf jedes einzelne Ion anzuwenden; ein Unterschied der Vertheilungskoeffizienten des positiven und negativen Ions muss eine Trennung beider, d. h. das Auftreten einer Potentialdifferenz bewirken. Experimentaluntersuchungen fehlen (14).

4. *Potentialdifferenz zwischen Metall und verdünnter Lösung.*

Ein Stoff in Berühring mit einem Lösungsmittel gibt von seinen Molekülen an letzteres ab — gewöhnliche Auflösung (Molecularphänomen). Metallisch leitende Substanzen gehen unter geeigneten Umständen (chemische oder electrolytische Auflösung) als Ionen in Lösung — Ionenphänomen. Die Abgabe einer minimalen Quantität von Ionen seitens der Electrode an die Lösung oder umgekehrt, bewirkt, das letztere positiv oder negativ gegen das Metall sich lädt. Die Potentialdifferenz berechnet sich (15) leicht zu

$$(4) \quad \varepsilon = \frac{R T}{n} \log. \text{nat.} \frac{P}{p} = \frac{R T}{n} \log. \text{nat.} \frac{C}{c};$$

worin  $n$  die Werthigkeit der betreffenden Ionen,  $R$  die Gas-constante,  $T$  die absolute Temperatur,  $p$  bez.  $c$  der osmotische Druck bez. die Concentration der Ionen,  $P$  bez.  $C$  diejenigen Werthe dieser Grössen bedeuten, bei denen keine Potentialdifferenz besteht.  $P$  heisst electrolytische Lösungstension;  $C$  entspricht der Concentration des electromotorischen Gleichgewichts. Voraussetzung für die Gültigkeit vorstehender Gleichung ist, dass, wenn das Metall als stromliefernde Electrode dient, die Ionengattung, auf die sich  $c$  bezieht, quantitativ nach dem Faraday'schen Gesetz sich auflöst bez. niederschlägt. Die Gleichung ist demgemäss nicht anwendbar z. B. auf Platin-electroden und die Ionen dieses Metalls; hier erfolgt der Uebertritt der Electricität nicht durch Platinionen, sondern durch Absorption bez. Abgabe der occludirten Gase. Prüfungen der Gleichung 4 sind ausserordentlich zahlreich (16) und sie kann daher wohl als sicher feststehend gelten.

Fungirt die betreffende Substanz, die als Ion von der Electrode abgegeben wird, nicht im reinen Zustande als Electrode (wie z. B. eine Zinkelectrode), sondern als verdünnte Lösung (z. B. verdünntes Zinkamalgam), so ist die Lösungstension  $P$  der Concentration proportional, und in allen Fällen (bei beliebiger Concentration) ist sie dem Dampfdruck der betreffenden Substanz proportional. Es gilt auch der Satz (wie für die gewöhnliche Lösungstension): Die relative Erniedrigung der electrolytischen Lösungstension ist gleich der Zahl der gelösten Moleküle dividiert durch die Zahl der Moleküle des Lösungsmittels. Auch auf Gase, welche nach dem Faraday'schen

Gesetz von der Electrode aufgenommen oder abgegeben werden, ist obige Formel anwendbar (17);  $P$  ist darin ihrem jeweiligen Sättigungsdruck proportional. (Molecularphänomen: Gasabsorption; Ionenphänomen: electrolytische Gasabsorption).

Der Fall, dass eine Electrode gleichzeitig *mehrere* Ionen abgibt, ist bisher nur einmal, nämlich auf Veranlassung Ostwald's, von Tower (18) untersucht worden. Hier gehen die Ionen ( $Mn$  und  $OH$ ) jedoch stets in bestimmtem Verhältnissen  $(Mn^{++} \text{ und } 4 OH^-)$  in Lösung; der Fall, dass verschiedene Ionen in je nach den Concentrationsbedingungen wechselndem Verhältniss sich auflösen oder niederschlagen (z. B. bei der Auflösung gewisser Amalgame oder der electrolytischen Abscheidung von Messing), wurde bisher nicht untersucht, obwohl er grosse Bedeutung für eine allgemeine Theorie der galvanischen Polarisation besitzt.

#### C. Anwendung der osmotischen Theorie auf die Electrocappillarität.

Es mögen nunmehr die berechneten Potentialdifferenzen mit denen verglichen werden, die bisher direct gemessen wurden, d. h. da die einzige, nicht von vornherein zu verworfende Methode auf den Erscheinungen der Electrocappillarität beruhte, so möge die osmotische Theorie auf die Capillarscheinungen des polarisierten Quecksilbers angewandt werden.

Was zunächst die Polarisation anlangt, so wird sich offenbar letztere solange einfach aus der Formel 4 berechnen lassen, als an der Electrode eine ganz bestimmte Art von Ionen ausfällt oder in Lösung geht. So wird daher auch z. B. die Potentialdifferenz der Electroden eines Quecksilbervoltameters vom Widerstand  $w$  bei der Stromstärke  $i$  durch die Formel

$$(5) \quad P_2 - P_1 = R T \log \frac{x}{y} + iw$$

gegeben sein, worin  $x$  und  $y$  die Concentration der einwerthigen Quecksilberionen in nächster Nähe der Anode bez. Kathode bedeuten. Da nun diese Concentrationen, wenn der Uebertritt der Electricität an den beiden Electroden wesentlich durch Auflösung oder Ausfällung des Quecksilbers bewirkt

wird, offenbar der hindurchgeschickten Electricitätsmenge so lange proportional sich ändern, als keine anderen Nebenwirkungen, wie Bildung zweiwerthiger Quecksilberionen, Ausfällung anderer Metalle, Abscheidung von Gasen etc. stattfinden, so enthält obige Gleichung in der That eine unter den angegebenen Einschränkungen vollständige Theorie der Polarisation. Dass die Spuren gelösten Metallsalzes für die Polarisation maassgebend sind, darauf hat bereits Warburg mit Entschiedenheit hingewiesen (19), der auch gleichzeitig zuerst die allgemeinen thermodynamischen Formeln gegeben hat; allein eine spezielle Theorie der Polarisation lässt sich wohl nur mit Hinzuziehung der electrolytischen Dissociationstheorie von Arrhenius und der Benutzung der Formel 5 gewinnen. Den Fall, dass auch die electrolytische Lösungstension der Electrode sich ändert, den man z. B. bei der Occlusion von Gasen antrifft, haben Jahn und Schönrock (20) eingehend theoretisch und experimentell behandelt.

Betont sei, dass in gewissem Gegensatz zu der Auffassung von Helmholtz aus den dargelegten Anschauungen sich ergiebt, dass, wie ebenfalls von Warburg zuerst betont und später von G. Meyer (21) weiter ausgeführt wurde, die Polarisirung einer Electrode nicht „durch einen Ladungsstrom“, sondern durch einen „Leistungsstrom“ erfolgt, und es ist demgemäß die Polarisationscapacität nicht durch den molecularen Abstand zwischen Metall und Electrolyt, sondern durch die Menge gelöster Ionen der Art, wie sie die Electrode liefert (bez. solche Ionen nachliefernder Moleküle) bedingt; eine Electrode, wie Kupfer in Kupfersulfat, die von einer Lösung umgeben ist, welche einen grossen Vorrath an solchen Ionen enthält, besitzt dementsprechend eine ungeheuer grosse Polarisationscapacität, sodass sie praktisch als unpolarisirbar gelten kann; eine Electrode hingegen, wie Quecksilber in Schwefelsäure, worin (wegen der ausserordentlich grossen Schwerlöslichkeit des Quecksilbersulfates) sich nur sehr geringe Mengen von Quecksilberionen befinden, wird bereits durch geringe Electricitätsmengen stark polarisiert.

Nun hängt nach Helmholtz die Capillarspannung einer Quecksilberelectrode von ihrer Potentialdifferenz gegen den Electrolyt ab; da letztere aber durch Gleichung 5 gegeben

ist, so folgt, dass jene Capillarspannung lediglich von der Menge gelöster Quecksilberionen abhängt.

In der That findet man, dass mit abnehmender Concentration der Hg-Ionen die Capillarconstante des Quecksilbers wächst, ein Maximum erreicht, um dann wieder abzunehmen; wenigstens erfahren so die Beobachtungen von Paschen (22) ihre einfache Deutung. Es fand dieser Forscher nämlich, dass eine Lösung von Merkuronitrat eine auffallend kleine Capillarconstante besitzt, dass sie der Reihenfolge nach grösser ist in Schwefelsäure, Salzsäure, Kalilauge, bei Lösungen von Cyankalium einer gewissen Concentration ein Maximum erreicht, um mit zunehmender Concentration des Cyankaliums wieder abzunehmen. Nach unseren Kenntnissen über die Löslichkeit der Quecksilberverbindungen nimmt die Menge der Hg-Ionen in der gleichen Reihenfolge ab, wie auch Quecksilber in Berührung mit diesen Lösungen in seiner elektromotorischen Stellung (23) immer mehr dem Zink sich nähert.

Demgemäß gelangen wir zu folgender Auffassung der Erscheinungen der Electrocapillarität. Der polarisirende Strom fällt die spurenweise gelösten Hg-Ionen an der Kathode aus und vergrössert ihre Zahl an der Anode. Danach ändert sich im Sinne der Gleichung 4 die Potentialdifferenz: Quecksilber-Electrolyt, und infolge hiervon wiederum im Sinne der Auffassung von Helmholtz die Capillarspannung.

Was die Methode der Tropfelectroden anlangt, so haben wir uns im Sinne der Ionentheorie den Vorgang offenbar so zu deuten. Nehmen wir an, um die Ideen zu fixiren, dass  $c > C$  sei (Gleichung 4), d. h. dass in Berührung mit dem Electrolyt befindliches Quecksilber positiv geladen sei; dann werden die Quecksilberionen sich auf dem heraustropfenden Quecksilber, das fortwährend neue Oberflächen dem Electrolyt darbietet, niederschlagen, um die Doppelschicht zu bilden; dadurch wird aber die Concentration der Quecksilberionen in der Nähe der Spitze verkleinert, und es entsteht eine elektromotorische Kraft zwischen tropfendem und ruhendem Quecksilber (Concentrationskette), die durch die Formel

$$E = R T \log \frac{x}{e}$$

gegeben wird, wenn  $x$  die Concentration an der Tropfelectrode

bedeutet; da  $x < c$ , so wird  $E$  negativ, d. h. der Strom fliessst im Electrolyt vom tropfenden zum ruhenden Quecksilber. Der Vorgang der Ladung, der also hiernach lediglich in dem Niederschlagen der Quecksilberionen auf dem tropfenden Quecksilber besteht, würde erst sein Ende erreichen, wenn  $x = C$  geworden wäre, und diesem Zustand würde die Tropfselectrode also offenbar asymptotisch zustreben, wenn keine Diffusion vorhanden wäre. In Wirklichkeit aber wandern durch Diffusion, die noch durch das Umrühren des tropfenden Quecksilbers verstärkt wird, neue Ionenmengen zur Tropfselectrode, und der wirkliche Endzustand wird darin bestehen, dass ebensoviel Hg-Ionen durch Diffusion hinzuwandern, wie sich auf dem tropfenden Quecksilber niederschlagen. Der gesammte Ionengehalt der Lösung bleibt (merklich) constant, weil dort, wo das heraustropfende Quecksilber sich sammelt, umgekehrt Ionen in Lösung gehen.

Nun sind die Mengen von Ionen, die sich auf dem tropfenden Quecksilber niederschlagen, wegen der starken Ladung der Ionen ungeheuer klein; eine merkliche Aenderung der Concentration  $c$  kann also überhaupt nur eintreten, wenn  $c$  selber überaus klein ist. Demgemäss liefert eine Tropfselectrode in Mercuronitrat oder eine Zinkamalgamelectrode in einer Säurelösung keinen Strom, weil in diesen Lösungen stets viele Hg- bez. Zn-Ionen sich befinden. Aber auch wenn  $c$  sehr klein ist, lässt sich ohne nähere Untersuchung des Einflusses der Diffusion nicht entscheiden, inwieweit der schliessliche stationäre Zustand sich dem idealen Grenzfall  $x = C$  genähert hat. Da aber der Eintritt dieses idealen Grenzfalles die nothwendige Voraussetzung für die Anwendung der Tropfselectrode zur Bestimmung von Contactpotentialen bildet, so erscheint auch im Lichte der osmotischen Theorie (vgl. p. IV) diese Methode sehr bedenklich. Einwurfsfrei würde die Methode sofort werden, sobald man in folgender Weise arbeitet: Man ändert durch chemische Mittel (z. B. Zusatz von KCy) die Concentration der Hg-Ionen solange, bis die Tropfselectrode keinen Strom mehr gibt; dann ist offenbar in der ganzen Lösung  $c = C$  und somit die Potentialdifferenz des Quecksilbers gegen den Electrolyten gleich Null.

Während also, was die qualitative Seite der Erscheinungen

anlangt, die Hypothese von Helmholtz betreffs der Electrocapillarität im guten Einklang mit der osmotischen Theorie der Stromerzeugung sich befindet, stossen wir auf bedenkliche Widersprüche, sobald wir zu einem quantitativen Vergleich übergehen. Als Resultat der electrocapillaren Methode zur Bestimmung von Contactpotentialen erhielten wir p. III die unter ber. 1 verzeichneten Werthe der Contactpotentiale von Lösungen; unter ber. 2 sind die entsprechenden Werthe, berechnet nach der osmotischen Theorie, aufgeführt. Die Differenzen sind gross und durch keine Beobachtungsfehler zu erklären. — Auf ähnliche Widersprüche hat auch neuerdings Luggin (24) hingewiesen.

Was die nach Helmholtz' Methode gefundenen Werthe anlangt, so sind die damit gewonnenen Zahlen bisher keiner weiteren Prüfung zugänglich gewesen; die nach der osmotischen Theorie berechneten Zahlen haben insofern eine durchgehende Bestätigung gefunden, als die electromotorische Kraft der verschiedensten galvanischen Combinationen (Concentrationsketten, gewöhnlichen galvanischen Elementen, electrolytischen Thermoketten) sich in guter Uebereinstimmung mit dem experimentellen Befunde hat berechnen lassen.

Vielelleicht ist übrigens die Differenz zwischen beiden Zahlenreihen so zu deuten: ausser den osmotischen Kräften wirken zwischen verschiedenartigen Lösungen noch anderweitige Kräfte (vergleichbar der von Helmholtz angenommenen specifischen Anziehung der Electricität). Die hierdurch bedingten Kräfte fallen bei geschlossenen Ketten heraus und sie entgehen demgemäß der osmotischen Theorie, die nur die wirksamen (d. h. Arbeit leistenden) Kräfte berücksichtigt, aber es wäre denkbar, dass jene bei den electrocapillaren Erscheinungen zur Geltung kommen (dann würden die ganzen Erscheinungen vergleichbar etwa den electrodynamischen sein, woselbst die Ampère'schen Gesetze für geschlossene Ströme richtige Resultate geben, nicht aber für Stromelemente). Es ist aber gewiss zunächst die Annahme mindestens ebenso wahrscheinlich, dass bei polarisirtem Quecksilber noch andere Wirkungen die Oberflächenspannung beeinflussen, als solche rein electrostatischer Natur (25); dann würde man also zu der Anschauung gelangen, dass zwar in der Hauptsache die von Helmholtz, Ostwald und

dem Referenten gegebene Deutung der Electrocapillarität die richtige, dass aber der Einfluss gewisser secundärer Störungen noch klarzulegen ist, ehe man von einer einigermaassen befriedigenden Theorie der Electrocapillarität sprechen darf.

---

Eine eigenthümliche von der bisherigen Art von Contact-potentialen sehr verschiedene Potentialdifferenz findet sich bei Krystallen von gewissen Symmetrieeigenschaften; es sind dies die Erscheinungen der *Pyro- und Piezoelectricität*. Die Richtungen, nach der sich die Electricitäten scheiden, sind hier durch die Krystallstructur bedingt; über den Mechanismus dieser electromotorischen Kräfte hat Riecke (26), fussend auf gewissen Anschauungen über eine electrische Polarität der Moleküle, sich Rechenschaft zu geben gesucht. Auf Grund allgemeiner Betrachtungen haben Riecke und Voigt (27) versucht, die Erscheinung der Pyroelectricität auf das Auftreten innerer Spannungen in den Molekülen und somit auf die Piezoelectricität zurückzuführen. Es gelang sogar quantitativ aus den beobachteten piezoelectricischen Contactpotentialen die pyroelectricischen abzuleiten, sodass also eine künftige weitere theoretische Behandlung jener Potentialdifferenzen nur noch mit der Piezoelectricität der Krystalle zu rechnen hat.

---

Ueber die wahren Potentialdifferenzen zwischen zwei verschiedenen Metallen, über den Mechanismus der Stromerzeugung in metallischen Thermoketten, sowie in thermomagnetischen Platten herrscht noch völliges Dunkel, das wohl erst zu lüften sein wird, wenn man dem Verständniss des Wesens der metallischen Electricitätsleitung näher gekommen sein wird.

---

### Anmerkungen.

(1) Vgl. dazu Helmholtz, Wied. Ann. 7. p. 337. 1879; Ges. Abh. I. p. 855.

(2) Vgl. z. B. Ostwald, Chem. Energie p. 553. 1893; G. Wiedemann, Electr. II. p. 983. 1894; Riecke, Experimentalphysik II. p. 122. 1896.

(3) Edlund, Pogg. Ann. 137. p. 474. 1869; vgl. ferner besonders Ostwald, Chem. Energie p. 917. 1893.

(4) Helmholtz, Pogg. Ann. 89. p. 228. 1853; Ges. Abh. I. p. 491.

(5) Helmholtz, Ges. Abh. I. p. 925; vgl. ferner Lippmann, Ann. chim. phys. (5) 5. p. 515. 1875, und Ostwald, Chem. Energie p. 928.

(6) Rothmund, Ztschr. f. phys. Chem. 15. p. 1. 1894; vgl. dazu auch Nernst u. Borchers, Jahrb. d. Electrochemie I. p. 36; G. Meyer, Wied. Ann. 56. p. 680. 1895. Die im Text mitgetheilten Zahlen beziehen sich auf ganz bestimmte mit Quecksilbersalz versetzte Lösungen, deren Herstellungsart bei obigen Autoren nachzulesen ist. — Die Schlüsse, die bisher über die Contactpotentiale von Metallen auf Grund electrocapillarer Messungen gezogen wurden, sind experimentell anfechtbar, wie G. Meyer (Wied. Ann. 56. p. 680. 1895) gezeigt hat.

(7) Helmholtz, vgl. (4).

(8) Von neueren Untersuchungen vgl. z. B. Schreber, Wied. Ann. 53. p. 109. 1894; Bouty, Ann. chim. phys. (7) 3. p. 145. 1895; Lietzau, Wied. Ann. 55. p. 338. 1895.

(9) Paschen, Wied. Ann. 41. p. 42, 177 u. 801. 1890; vgl. ferner besonders G. Meyer, Wied. Ann. 53. p. 845. 1894 und 56. p. 680. 1895.

(10) Nernst, Ztschr. f. phys. Chem. 2. p. 613. 1888; 4. p. 129. 1889; Wied. Ann. 45. p. 360. 1892. Vgl. dazu auch Planck, Wied. Ann. 39. p. 161. 1890. — Ein von dem im Text besprochenen prinzipiell verschiedener Weg zur Berechnung *einzelner* Potentialdifferenzen besteht darin, dass man die Aenderung der freien Energie, welche die Ionen beim Passiren der betreffenden Contactstelle erfahren, der Potential-

differenz gleichsetzt; dies geschah zuerst durch Nernst (Ztschr. f. phys. Chem. **4**. p. 129. 1889), später ausführlicher durch Planck (Wied. Ann. **44**. p. 385. 1891). Dass die electromotorische Kraft galvanischer Elemente aus der Aenderung der freien Energie zu berechnen ist, haben Gibbs und Helmholtz ausser Zweifel gesetzt; für einzelne Potentialdifferenzen ist der entsprechende Satz zwar sehr wahrscheinlich, aber nicht zweifellos.

(11) Planck, Wied. Ann. **40**. p. 561. 1890.

(12) Nernst, Ztschr. f. phys. Chem. **4**. p. 129. 1889; Negbauer, Wied. Ann. **44**. p. 737. 1891; Nernst u. Pauli, Wied. Ann. **45**. p. 353. 1892; Tower, Ztschr. f. phys. Chem. **20**. p. 198. 1896. Gewisse kleine, aber deutlich vorhandene Abweichungen dürften mit der bekannten Erscheinung zusammenhängen, dass stark dissociirte Electrolyte dem Massenwirkungsgesetz nicht streng gehorchen.

(13) van't Hoff, Ztschr. f. phys. Chem. **1**. p. 487. 1887.

(14) Die Untersuchungen von Jones (Ztschr. f. phys. Chem. **14**. p. 346. 1894) und Luther (l. c. **19**. p. 567. 1896) machen wahrscheinlich, dass diese Contactkräfte nicht unbedeutend sind. Wegen ihrer Berechnung vgl. Nernst, Ztschr. f. phys. Chem. **9**. p. 137. 1892.

(15) Nernst, vgl. (10).

(16) Vgl. darüber die Zusammenstellungen bei Ostwald, Chem. Energie p. 808 ff., ferner im Jahrb. der Chemie 1893. p. 35 ff., 1894. p. 55 ff.; Jahrb. der Electrochemie I. p. 28 ff., II. p. 17 ff.

(17) Nernst u. Tammann, Ztschr. f. phys. Chem. **9**. p. 1. 1892. und besonders Ostwald, Chem. Energie p. 895; Smale, Ztschr. f. phys. Chem. **14**. p. 577. 1894 und eine Berichtigung (Smale, l. c. **16**. p. 562. 1895). Vgl. dazu auch G. Meyer, Ztschr. f. phys. Chem. **7**. p. 477. 1891.

(18) Tower, Zeitschr. f. phys. Chem. **18**. p. 17. 1895.

(19) Warburg, Wied. Ann. **38**. p. 321. 1889; **41**. p. 1. 1890. Warburg lässt die v. Helmholtz'sche Auffassung der Electrocapiillarität fallen; dem Referenten scheint die Annahme Warburg's betreffs des Leitungsstroms mit v. Helmholtz's Auffassung nicht unvereinbar. — Vgl. über die Polarisationscapacität auch die Bemerkung Ostwald's in einem Referat Zeitschr. f. phys. Chem. **16**. p. 181. 1895.

(20) Jahn u. Schönrock, Zeitschr. f. phys. Chem. **16**. p. 45. 1895.

(21) G. Meyer, Wied. Ann. **40**. p. 244. 1890; **45**. p. 508. 1892.

(22) Paschen, Wied. Ann. **40**. p. 49. 1890; vgl. auch G. Meyer, l. c. **45**. p. 508. 1892; **53**. p. 845. 1894.

(23) Behrend, Zeitschr. f. phys. Chem. **11**. p. 466. 1893.

(24) Luggin, l. c. **16**. p. 677. 1895.

(25) Die Annahme *chemischer* Wirkungen liegt nahe; so nimmt G. Meyer (vgl. Anm. 21) Amalgabildung an; Luggin (Anm. 24) hat

einen Einfluss von electrolytisch abgeschiedenem Wasserstoff wahrscheinlich gemacht. Der letztere Autor charakterisiert den Stand der Frage treffend durch die Bemerkung, dass die v. Helmholtz'sche Theorie einfache Gesetzmässigkeiten fordere, die sich nicht überall erfüllt zeigen während die chemischen Theorien nicht im Stande sind, die gefundene einfache Gesetzmässigkeiten zu erklären.

(26) Riecke, Wied. Ann. **49.** p. 430. 1893.

(27) Riecke u. Voigt, I. c. **45.** p. 523. 1892.

---

DER  
PHYSIK UND CHEMIE.

NEUE FOLGE. BAND 58.

1. *Bolometrische Untersuchungen über  
Absorptionsspectra fluorescirender Substanzen  
und ätherischer Oele; von Bruno Donath.<sup>1)</sup>*

(Hierzu Taf. IV—VI.)

Zu den vorliegenden Messungen, welche sich anfangs nur auf *fluorescirende Substanzen* beziehen sollten und erst später auch auf *ätherische Oele* ausgedehnt wurden, diente als Galvanometer das von du Bois-Rubens angegebene Instrument.<sup>2)</sup> Es entsprach im allgemeinen den gehegten Erwartungen, konnte jedoch in einigen constructiven Einzelheiten den Anforderungen nicht immer genügen. So wurde es als besonderer Uebelstand empfunden, dass die Klemmen des Instrumentes aus Messing gefertigt und auch innerhalb desselben die Spulenanschlüsse durchweg aus heterogenen Metallen hergestellt waren. Die hierdurch hervorgerufenen Thermoströme bildeten einen integrirenden Bestandtheil aller Störungen und wurden auch nach Anwendung besonderer Vorsichtsmaassregeln niemals so gering, dass die Anwendung des leichtesten Magnetsystems von 125 mg Gewicht und eine Astasie über 10 Sec. möglich gewesen wäre.

Zur Verbindung der einzelnen Spulen dienten breite, durch Watteumhüllung geschützte Messingbügel, aber selbst dann ergab ein einfacher Schluss der äusseren Klemmen durch einen Kupferdraht einen dauernden Ausschlag von mehreren Scalenteilen, der unter besonderen Umständen so gross werden konnte, dass das Scalenbild aus dem Gesichtsfeld geworfen wurde.

Da aber schliesslich doch einmal einen Uebergang zu der für die anderen Apparate erforderlichen Kupferleitung hergestellen werden musste, so habe ich mir zuletzt damit geholfen,

1) Vom Verfasser besorgter Auszug aus seiner Inauguraldissertation (München 1896).

2) du Bois-Rubens, Wied. Ann. 48. p. 236. 1893.

dass ich an die Galvanometerklemmen zunächst Messingdrähte anschaltete und diese mit den Enden der Kupferleitung in mit Quecksilber gefüllten Glasröhren zusammenführte. Die beiden Quecksilberröhren wurden sodann zugeschmolzen und zusammen in ein Glasgefäß mit Vaselinöl versenkt. Auf diese Weise konnte ich den Ausschlag durch Thermostöme im Mittel auf drei bis vier Scalentheile reduciren.

Mehr um statischen Ladungen vorzubeugen, als um sie zu beseitigen, kleidete ich das Hartgummiskelet des Galvanometers mit Stanniolstreifen aus und verband diese leitend mit der Erde.

Die Astasie konnte ich niemals über 10 Sec. treiben, und auch dann noch war die Nullpunktage unter dem Einfluss äusserer electrischer Störungen keine recht befriedigende.

Einige Uebelstände, welche sich später herausstellten, werde ich im Zusammenhang mit den Vorrichtungen, die ich zur Compensation der in und ausser dem Galvanometer auftretenden Thermoströme construirt habe, besprechen.

Die Empfindlichkeit des Instrumentes vermag ich nicht genau anzugeben, da sie fast bei jeder Versuchsreihe anders gewählt wurde und zwar durch Veränderung der Astasie, durch Wahl des Nebenschlusses u. s. w. derart, dass unter Berücksichtigung aller im Augenblick gegebener Nebenumstände, das Verhältniss des Ausschlages zur Unruhe des Nullpunktes möglichst ein Maximum wurde. Im Mittel betrug die Empfindlichkeit etwa  $6 \cdot 10^{-11}$  Amp. pro Scalentheil.

Erwähnen will ich noch, dass ich die Mikrometerspindel zur Einstellung der Richtmagnete mit einer Vorrichtung versah, um mittels einer Transmission über leicht bewegliche Rollen vom Platz am Fernrohr aus die Lage des Nullpunktes beliebig wählen zu können.

Der Widerstand der 4 parallel geschalteten Spulen betrug 5 Ohm.

#### Das Spectrometer.

Ich war in der Lage für die vorzunehmenden Versuche ein neues grosses Spectrometer von Schmidt & Haensch aus Berlin beziehen zu können. Um jede Linse zu vermeiden, wurde dasselbe mit der von Rubens angegebenen Spiegelvorrichtung versehen. Die Spiegel waren versilbert und hatten einen Durchmesser von 50 mm.

Da eine automatische Minimumeinstellung des Prismas wünschenswerth erschien, verband ich das Spaltrohr und das Ocularrohr durch ein Gestänge derart mit dem Tisch, dass er stets mit der Hälfte der Winkeldrehung an der Bewegung des Ocularrohres theilnahm. Diese Vorrichtung gewährleistet die Symmetrie der Anordnung in jedem Augenblick, so dass ein in das Fernrohr fallender Lichtstrahl das Prisma auf dem Wege seiner kleinsten Ablenkung durchsetzt hat.

Die Brechungsexponenten können dann nach der einfachen Formel

$$n = \frac{\sin \frac{1}{2}(\delta + \beta)}{\sin \frac{1}{2}\beta}$$

berechnet werden.

Derartige Vorrichtungen sind schon früher, obwohl sie aus constructiven Gründen nicht immer zuverlässig waren, in Anwendung gekommen. Um ihre Sicherheit zu erhöhen, habe ich einige Abänderungen getroffen, welche Fig. 1, Taf. II, die zugleich eine Aufsicht auf die Spiegeleinrichtung gibt, veranschaulicht. Sie zielen darauf hin, den todten Gang des Mechanismus zu beseitigen.

*A* und *B* sind Drehpunkte des Systems, *C* ebeufalls ein Drehpunkt, welcher jedoch bei der Bewegung des Fernrohres gezwungen ist, die Leitstange, welche den Prismentisch bewegt, entlang zu gleiten. *D* ist eine Stahlhülse, welche auf der runden Leitstange *c* saugend gleitet. Sie wird von den Enden der Kuppelstangen *a* und *b* gabelartig in Gelenken und Drehzapfen umfasst. Die Hülse geht etwas straff, was, wie eine einfache Betrachtung zeigt, keinen Nachteil bringt; denn selbst wenn sich die eine Kuppelstange, z. B. *a*, etwas durchbiegen sollte, so wird es auch die andere um denselben Betrag thun, wodurch wiederum die Symmetrie des Systems erhalten bleibt. Fig. 6, Taf. I, zeigt die Einzelheiten der Gelenkconstruction.

Sämmtliche Drehzapfen sind conisch und machen daher auch an den Drehpunkten todten Gang unmöglich. Leitstange und Kuppelstangen sind hohl gearbeitet und daher möglichst leicht. Die ganze Vorrichtung wurde so angebracht, dass die Auf- und Niederbewegung des Prismatisches, sowie seine Drehung von Hand oder Mikrometer dadurch durchaus nicht verhindert wurde. Das von mir benutzte Prisma von Quarzmaass in der Höhe 45 mm, in der Breite 40 mm; sein brechen-

der Winkel ( $\beta$ ) wurde aus 20 Messungen zu  $60^{\circ} 0' 16''$  bestimmt.

Tabelle I.

Dev. min.	$n$	$\lambda$	Dev. min.	$n$	$\lambda$
41° 50'	1,5524	0,452	40° 45'	1,5292	1,450
45	1,5515	0,464	40	1,5288	1,511
40	1,5506	0,476	35	1,5274	1,572
35	1,5498	0,490	30	1,5264	1,632
30	1,5487	0,504	25	1,5255	1,691
25	1,5478	0,520	20	1,5245	1,755
20	1,5469	0,535	15	1,5236	1,819
15	1,5459	0,552	10	1,5226	1,886
10	1,5450	0,571	5	1,5217	1,949
5	1,5441	0,590	39 0	1,5208	1,989
41 0	1,5432	0,615	55	1,5198	2,040
55	1,5423	0,638	50	1,5189	2,080
50	1,5413	0,675	45	1,5179	2,110
45	1,5404	0,712	40	1,5169	2,150
40	1,5395	0,751	35	1,5160	2,190
35	1,5385	0,792	30	1,5151	2,255
30	1,5376	0,832	25	1,5141	2,322
25	1,5367	0,883	20	1,5131	2,387
20	1,5357	0,942	15	1,5122	2,450
15	1,5348	1,009	10	1,5113	2,513
10	1,5339	1,072	5	1,5103	2,575
5	1,5329	1,140	38° 0	1,5093	2,625
40° 0	1,5320	1,212	55	1,5084	2,666
55	1,5311	1,296	50	1,5074	2,708
50	1,5301	1,372			

Ein Prisma von Steinsalz, welches ich anfänglich benutzen wollte, war sehr corrodirt und trotz vieler Bemühungen gelang es mir nicht, es so aufzuschleifen, dass es, obwohl es völlig klar geworden, den gestellten Anforderungen genügt hätte. Zudem zeigten die frisch aufpolirten Flächen einen aussergewöhnlich raschen Verfall, welcher durch die Zimmerfeuchtigkeit hervorgerufen wurde.

Ein Prisma aus Flussspath konnte ich leider vor der Hand nicht erhalten.

Für Quarz war die Dispersionscurve von Rubens bis zur Wellenlänge  $4,2 \mu$  bestimmt worden. Ich gebe in der vorhergehenden Tabelle die für mein Prisma umgerechneten Werthe.

#### Das Bolometer.

Dem Linear-Bolometer gab ich eine möglichst kompensiöse Form und richtete es so ein, dass es als selbständiges

festes Stück sowohl in die Linsenrohre des Spectrometers als auch in die Vorrichtung mit Spiegeln eingeschoben werden konnte. Der bestrahlte Bolometerstreif ersetzte dabei den senkrechten Theil des Fadenkreuzes.

Die Einrichtung ist aus Fig. 7, Taf. I, zu ersehen. Das Ocularrohr  $R$  erscheint in zwei Theile zerschnitten und das fehlende Mittelstück durch eine Hartgummidose  $H$  ersetzt, welche das Bolometer enthält.

An diesem Gehäuse sind, nach der Seite der einfallenden Wärmestrahlen zu, 3 Kupferklemmen  $K_1$ ,  $K_2$ ,  $K_3$  in Winkelabständen von  $120^\circ$  angeordnet. (Von ihnen ist in der Längsschnittfigur nur  $K_1$  sichtbar.) Die Klemmen sind auf dünne Kupferstäbe aufgeschraubt, welche die Hartgummihülse durchdringen und innerhalb der runden Platte  $P$  zum Halt dienen. Diese, ebenfalls aus Hartgummi, ist in Fig. 8, Taf. I, besonders in der Aufsicht — den einfallenden Wärmestrahlen entgegen — gezeichnet. Sie enthält einen quadratischen Ausschnitt, über den in der Mitte der zu beleuchtende und seitlich der beschattete Bolometerdraht ( $BW$ ,  $BW_1$ ) in folgender Weise gespannt ist.

Auf der Hartgummischeibe  $P$  sind die drei Kupferstücke  $A$ ,  $B$ ,  $C$  angeschraubt; diese berühren die, das Gehäuse durchsetzenden Kupferstäbe und vermitteln so den Contact mit den stromzuführenden Klemmen  $K_1$ ,  $K_2$ ,  $K_3$ . Besondere Kupferschräubchen  $k_1$ ,  $k_2$ ,  $k_3$  sorgen dafür, dass diese Verbindung eine möglichst innige wird. Ueber die Kupferstücke  $A$ ,  $B$ ,  $C$  nun sind die völlig gleichen Bolometerwiderstände  $BW$  und  $BW_1$  straff gezogen und mit Wood'schem Metall angeheftet in der Weise wie Fig. 8 es andeutet.

Diese Anordnung hat den Vortheil, dass die Hartgummischeibe  $P$  mit den Bolometerstreifen ein selbständiges Ganzes bildet und jederzeit leicht aus der Dose herausgenommen werden kann, um einer Scheibe mit anderer Bespannung, deren man mehrere vorrätig halten kann, Platz zu machen. Durch den Umstand, dass die Scheibe einen quadratischen, das Gehäuse  $H$  aber, wie es die punktierten Linien in Fig. 8 andeuten, nur einen spaltförmigen Ausschnitt hat, ist die Beschattung des Widerstandes  $BW_1$  erreicht. Im Uebrigen erfüllt die möglichst nahe Zuordnung der Bolometerwiderstände

die Hauptforderung, dass die beiden Stromleiter unter möglichst gleichen Umständen seien. Dadurch ist der Einfluss plötzlich von aussen wirkender Temperaturveränderungen am besten aufgehoben.

Die Bolometerwiderstände bestanden aus Platin, welches sich zu diesem Zweck durch seine geringe specifiche Wärme (0,03) besonders empfiehlt. Gleichzeitig sind auch die Werthe für die Widerstandsänderung bei bestimmter Temperatursteigerung, also der Coefficient  $\alpha$  in der Formel

$$l = l_0 (1 - \alpha t + \beta t^2)$$

und der Wärmeleitungscoefficient (8,4 [ $Ag = 100$ ]) genügend gross. Uebertroffen wird hierin freilich das Platin vom Eisen, aber es ist mir nicht gelungen, einen Eisendraht so dünn zu erhalten oder herzustellen, wie ich ihn für meinen Zweck brauchte. Uebrigens wird die höhere bolometrische Leistungsfähigkeit des Eisens durch die Eigenschaften des Platins, sich gut ziehen zu lassen und nicht zu oxydiren, reichlich wieder aufgewogen.

Zur Verfügung stand mir Platindraht von 0,04 mm Durchmesser. Ich liess ihn durch Achatwalzen ziehen und erhielt so Streifchen von 0,17 mm Breite, woraus sich ihre Dicke zu 0,0074 mm berechnet. Das Verhältniss des Effectes der bestrahlten Fläche zur Masse war also dadurch gegen den runden Draht um 325 Proc. gebessert.

Bei dem Einbringen und Befestigen so zarter Metallfäden in den Bolometerrahmen muss jeder Knick sorgfältig vermieden werden, da er den Widerstand meist nicht unbeträchtlich verändert.

Das der Bestrahlung ausgesetzte Bolometerstreifchen wurde über einer Terpentinölflamme berusst und dann mit einem feinen Pinsel auf der, der Strahlung abgewandten Seite vorsichtig wieder vom Russ befreit.

Der Widerstand der Streifchen betrug 5,08 und 5,09 Ohm.

#### d) Die Compensationsbrücke.

Bei der, den beiden Bolometerzweigen gegenüberliegenden, Wheatstone'schen Brücke habe ich Thermoströme niemals ganz vermeiden können. Selbst als ich einen Versuchsapparat,

welcher lediglich aus vier gleich langen Platindrähten bestand, unter Petroleum legte und, in Form einer Brücke, zwei diametral gegenüberliegende Ecken des Drahtvierecks an das Galvanometer legte, zeigte sich ein bedeutender Ausschlag, der zwar zum Theil von geringen Spuren von Säure an den Löthstellen herrührte, aber auch dann nicht ganz verschwand, als diese mit Hülfe von Wachs hergestellt wurden. Es ist leicht einzusehen, dass der Strombetrag durch Thermoeffecte bei complicirten Brücken, wie man sie zu bolometrischen Messungen nöthig hat, noch wachsen wird.

Ein anderer Apparat, welcher zum Abgleichen der Widerstände als Doppelbrücke eingerichtet und mit Schiebecontacten versehen war, zeigte sich ebenfalls unbrauchbar, weil bei jeder Bewegung der Schieberschneide sich der Uebergangswiderstand änderte. Meine Versuche, einen brauchbaren Compensationswiderstand zu construiren, führten mich schliesslich dahin, an einen guten Apparat folgende Anforderungen zu stellen:

1. Alle beweglichen Contacte müssen aus *Quecksilber* bestehen.

2. Ueberall, wo von aussen eintretende und der Temperaturschwankung unterworfone Leitungstheile in den Apparat geführt werden, müssen sie an Metalle gleicher Art angeschlossen sein.

3. Die ganze Vorrichtung muss zur Vermeidung von Temperaturdifferenzen ihrer Theile auf einen *möglichst kleinen Raum* beschränkt sein; aus demselben Grunde müssen auch alle Klemmen und Contacte dicht bei einander liegen.

4. Der Apparat soll alle groben Widerstandsschwankungen — durch Wärmeeinfluss, Zug, Erschütterung etc. — mit Schnelligkeit und Sicherheit compensiren lassen, gleichzeitig jedoch auch die feinsten Widerstandsabgleichungen (um 0,00001 Ohm und weniger) gestatten.

5. Die den Bolometerzweigen in der Brücke gegenüberliegenden Widerstände müssen nicht nur ihrem absoluten Betrage, sondern auch ihrem Material und ihrer Gestalt nach denen im Bolometer möglichst gleich sein.

Die gegebenen Bedingungen veranlassten mich, die Brücke *kreisförmig* herzustellen, wodurch sie äusserst klein (18 cm Durchmesser) und sehr genau wird, da man alle Theile auf

der Drehbank fertigstellen kann. Ausserdem bietet diese Form den Vortheil, dass alle kreisförmig bewegten Contacte sich leicht und ohne Stocken führen lassen, was bei den auf Prismen oder Gleitstangen geradlinig bewegten nur schwer zu erreichen ist.

Das Schaltungsschema ist in Fig. 1 Taf. I veranschaulicht und wohl ohne weiteres verständlich. *Q* sind Quecksilberrinnen, welche für den dem Bolometerwiderstand *BW* gegenüberliegenden Brückenwiderstand *CW* einen Zusatz bilden. Als wichtigster Bestandtheil einer Ausrüstung für bolometrische Messungen verlangt die Compensationsbrücke eine eingehendere Beschreibung.

(Fig. 2 Taf. II). Auf einer massiven Hartgummischeibe *A* erhebt sich, genau centrisch, ein aus Stahl gedrehter und gut gehärteter conischer Zapfen *B*. Auf ihm ist ein ebenfalls conisches, durch das Sternrad *C* drehbares Messingrohr genau aufgeschliffen, welches den in seiner normalen Lage durch breiten Ansatz und Gegenmutter gesicherten Hartgummiteller *H* trägt. Das über den Stahlzapfen *B* laufende Rohr mit Sternrad und Hartgummiteller bildet also ein festes, um *B* drehbares Ganze. Alle Stücke sind zusammen mit dem Stahlconus auf der Bank abgedreht, sodass der Hartgummiteller vollkommen centrisch läuft; er enthält die Quecksilberrinnen, welche den aus Fig. 1 Taf. I ersichtlichen Zusatz *Q* zu dem Compensationswiderstande bilden, der dem belichteten Bolometerstreifen *BW* schematisch gegenüberüberliegt. Aus der in Fig. 3 in halber natürlicher Grösse gezeichneten Aufsicht auf die Hartgummischeibe ist die Anordnung der vier concentrischen Rinnen *a*, *b*, *c*, *d* ersichtlich; sie sind 4 mm voneinander entfernt und ihre Tiefe wie Breite ist gerade so bemessen, dass gut gereinigtes Quecksilber willig hineinfliest und etwa 22 mm dicke gleichmässige Fäden bildet. Diese schliessen sich aber nicht zu ganzen Kreisen, sondern sind an einer Stelle unterbrochen, indem die eingedrehten Rinnen hier durch Hartgummistücke wieder ausgesetzt sind. An ihrer unteren Peripherie trägt die bewegliche Scheibe in einer seichten Rinne den Abgleichungsdräht *E* (Fig. 2), welcher aus Platin besteht und mit etwa  $\frac{2}{3}$  seines Querschnittes über den Hartgummikranz hervorragt. Seine Enden sind durch

Löcher schräg aufwärts gezogen und führen in die beiden Quecksilbernäpfchen  $N_1$  und  $N_2$  (Fig. 4).

Der von der Batterie kommende, auf seinem Wege bereits auf ein brauchbares Maass in seiner Intensität geschwächte Hauptstrom tritt zur Kupferklemme  $K_1$  (Fig. 2) und wird von hier durch ein starkes Kupferband zu dem ebenfalls aus Kupfer verfertigten Quecksilbernapf  $J$  geleitet. Hier vermittelt ein Quecksilbermeniscus, dessen inniges Anschmiegen an den Abgleichungsdräht  $E$  durch eine erhöhte Rückwand des Kupfernäpfchens gewährleistet wird, die relativ widerstandslose Ueberleitung des Stromes zum Abgleichungsdräht. Der nun in zwei Zweige getheilte Hauptstrom fliesst

1. durch die linke Hälfte des Abgleichungsdrähtes zum Quecksilbernapf  $N_1$  (Fig. 3), welcher die Verbindung zum Compensationswiderstande  $CW'$ , der das Gegengewicht zum beschatteten Bolometerwiderstand  $BW'$  bilden soll, ermöglicht. Der Compensationswiderstand  $CW'$  taucht mit seinem anderen Ende in den Quecksilbernapf  $N_3$  und bietet durch Vermittelung des Platindrahtes  $P_2$  (Fig. 2) dem Strom einen Weg zu der äusseren der beiden tiefen Quecksilberrinnen ( $R_2$ ), welche in den Hartgummisockel eingedreht sind, der das ganze Instrument trägt. Diese ist durch einen dicken Kupferstreifen mit der Klemme  $K_3$  verbunden, von welcher der Zweigstrom austritt, um bei absolutem Gleichgewichtszustand der Brücke über den bestrahlten Bolometerwiderstand  $BW$  oder, wenn dies nicht der Fall ist, mit einem gewissen Bruchtheil auch über das Galvanometer und den beschatteten Bolometerstreifen zur Batterie zurückzukehren. Die Klemme  $K_3$  ist also einerseits mit dem Bolometerzweig  $BW$ , andererseits mit dem Galvanometer leitend verbunden.

2. fliesst der andere Theil des Hauptstromes durch die rechte Hälfte des Abgleichungsdrähtes zum Quecksilbernapfe  $N_2$  (Fig. 3); von hier aus wird er durch einen starken Platindraht der Quecksilberrinne  $a$  zugeführt. Er könnte nun weder zu den Rinnen  $b$ ,  $c$ ,  $d$  noch zu dem Widerstande  $CW$  gelangen, wenn sich nicht die Zwischenräume zwischen ihnen überbrücken liessen, und zwar auf folgende Weise. Ueber den Quecksilberrinnen gleitet ein Kupferhebel  $D$  (Fig. 2) hin, welcher die Platincontactstifte  $a'$ ,  $b'$ ,  $c'$ ,  $d'$  enthält, von denen  $a'$ ,  $b'$  und  $c'$ ,  $d'$

miteinander leitend verbunden sind. Sie tauchen in die entsprechenden Rinnen *a*, *b*, *c*, *d* des Tellers ein. Der Kupferhebel ist durch Rohransatz, Gewinderad *R* und Schneckenmikrometer *S*, sowohl unabhängig, als auch, bei Benutzung einer Kuppelung *T*, mit dem Hartgummiteller *H* zusammen beweglich.

Die Platinstifte sind mit Gewinde versehen und können gehoben und gesenkt werden, was eine besondere Annehmlichkeit bietet, sowohl zur genauen Einstellung, als auch, wenn nur zwei Quecksilberrinnen benutzt werden sollen. Dieser Fall tritt dann ein, wenn nur geringe Widerstandsänderungen auszugleichen sind. Fig. 5 zeigt die Details des Hebels etwas vergrössert und ist wohl unmittelbar verständlich, wenn man hinzufügt, dass der schraffirte Mittelstreifen eine Einlage darstellt, welche die Kupferstücke *A* und *B* von einander isolirt.

Die Rinnen *b* und *c* (Fig. 3) sind durch den Platindraht *U* leitend verbunden. Der weitere Verlauf des Stromes ist nun sofort zu erkennen. Von der Rinne *a* geht er über *a'* zur Rinne *b* und über *U* zur Rinne *c*; sodann über *c'* *d'* nach *d* und von dort zum Compensationswiderstand *CW*, welcher dem bestrahlten Bolometerzweig *BW* das Gleichgewicht halten soll. Die vier Quecksilberrinnen werden also durch den Kupferbügel hintereinander geschaltet und bieten dem Strom umso mehr Widerstand, je weiter der Bügel von der Eintrittsstelle entfernt wird.

Ueber *N<sub>4</sub>*, *P<sub>1</sub>*, die Contactrinne *R<sub>1</sub>* (Fig. 2) und die Klemme *K<sub>3</sub>* verlässt der Zweigstrom den Apparat, um sich über den beschatteten Bolometerzweig *BW*, oder auch gleichzeitig über die Galvanometerleitung mit dem anderen Zweigstrom zu vereinigen und zur Batterie zurückzukehren. Klemme *K<sub>3</sub>* ist also sowohl mit dem Bolometer, als auch mit dem Galvanometer verbunden.

Die Compensationswiderstände *CW* und *CW'* sind den Bolometerwiderständen völlig gleich, aus demselben Material und von gleicher Grösse. (Der unter 5. gegebenen Forderung ist also hiermit entsprochen). Da sie in die Quecksilbernäpfe nur lose eingesetzt sind, so kann man sie leicht herausnehmen, durch andere ersetzen und so zu jedem Bolometersatz auch die zugehörigen Compensationswiderstände vorrätig halten.

Hinweisen möchte ich noch besonders darauf, dass die Anordnung es gestattet, durch vorsichtiges Auffüllen der Quecksilbernäpfe  $N_3$  und  $N_4$  eine recht genaue Abgleichung der Widerstände zu erreichen.

Der Widerstand der Bolometerdrähte betrug 5,08 und 5,09 Ohm  
 Der Widerstand  $C W + N_3 J + Q/2$  5,075 Ohm  
 Der Widerstand  $C W' + N_1 J$  5,085 Ohm

Man sieht, dass, in den praktisch erreichbaren Genauigkeitsgrenzen, durch gleiche Widerstandsbelastung aller Zweige die höchste Empfindlichkeit der Brücke erreicht ist.

Den Constanten der Brücke entsprach das Galvanometer leider nicht ganz, da es einen Spulenwiderstand von 5 Ohm hatte. Es erreicht mithin, mit der Compensationsrichtung gekuppelt, das Maximum seiner Empfindlichkeit nicht, wenn es auch nicht weit dahinter zurückbleibt. Man könnte diesem Uebelstande allein durch eine neue, dem Zweck entsprechende, allerdings kostspielige Bewickelung abhelfen, da der Betrag des Bolometerwiderstandes mehr oder minder vom Zufall abhängig und als erstes Constructionselement zu betrachten ist, dem die anderen Glieder sich fügen müssen. Ich musste mich damit begnügen, der ideellen Lösung möglichst nahe gekommen zu sein.

Die Manipulation mit der Brücke ist leicht verständlich. Die rohe Ausgleichung wird mit Hülfe des Sternrades  $C$  bewirkt, dann wird die Kuppelung eingerückt und durch den Mikrometer  $S$  eine genauere Nachstellung erreicht. Sobald die Kuppelung wieder gelöst ist, steht der Hebel  $D$ , welcher über die Quecksilberrinnen gleitet, mit dem Mikrometer in Verbindung und mit ihm kann nun die feinste Einstellung entweder direct am Apparat oder durch Schnurlauf vom Fernrohr aus erreicht werden.

Ausserdem ist das Instrument mit Thermometer und Rührvorrichtung versehen, falls man es zum Schutze gegen Temperaturschwankungen in eine Flüssigkeit — wozu sich seiner grossen Wärmeleitungsfähigkeit wegen Terpentinöl eignen würde — versenken will. Ich habe indes die Erfahrung gemacht, dass dadurch die gleitenden Quecksilbercontacte unsicher werden und ziehe deshalb eine gute Verpackung in ein

Gefäss mit Watteschutz, welches dieselben Dienste leistet, der Einbettung in eine Flüssigkeit vor.

Die Compensationsbrücke (Fig. 1) hat mir bei mehrere Monate langer, angestrengter Beanspruchung den Dienst niemals versagt und sich vortrefflich bewährt. Sie erleichtert die Arbeit ungemein. [Hrn. Universitätsmechaniker Magnussen, welcher den complicirten Apparat nach meinen Angaben in vollendet Weise ausgeführt hat, sage ich an dieser Stelle meinen besonderen Dank.

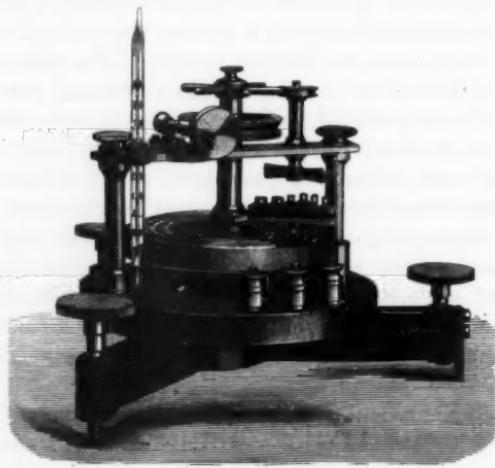


Fig. 1.

#### Aufstellung der Apparate.

Da man selten über die Hülfe einer geschulten Person verfügen wird, ist eine Transmission, welche die Einstellung der Apparate vom Ablesefernrohr aus ermöglicht, nicht zu umgehen.

Weil nun die Verbindungsschnüre die freie Bewegung im verdunkelten Zimmer beeinträchtigen, müssen sie entweder unter dem Fussboden oder auf leichten Gerüsten in angemessener Höhe geführt werden.

Ich wählte die letztere Anordnung, weil dieselbe zugleich den Vortheil bequemer Führung der Stromdrähte bot. Jeder Zug war über leicht bewegliche Rollen geführt und bestand

aus Hin- und Rückleitung, welche durch eine Gewichtscompensation stets straff gehalten wurden. Dadurch war jeder tochte Gang vermieden, welcher bei feinen Einstellungen so lästig ist.

Zu den Leitungen waren lediglich Schnüre mit Kupfer-einlage von reichlichem Querschnitt zur Verwendung gekommen; ebenso war zur Vermeidung von Inductionsströmen für eine bifilare Wickelung Sorge getragen. Es erwies sich ferner keineswegs als übertriebene Vorsicht, dass die Leitungsschnüre mit Watte umwickelt und zur Vermeidung vom Temperaturdifferenzen in möglichst gleicher Höhe geführt waren, ebenso dass jede Verbindungsstelle, auch wenn sie nicht aus heterogenen Metallen bestand, möglichst gut gegen Wärmeschwankungen geschützt wurde. Die Zimmertemperatur wurde durch einen Gasofen während der Messungen stets auf 20° C. gehalten.

Das Knallgasgebläse wurde in einer Projectionslaterne untergebracht, deren Abzug mit dem Ventilationsschacht des Zimmers durch ein weites Zinkrohr verbunden war. Es war so Gewähr dafür geleistet, dass vom Brenner aus  $\text{CO}_2$  und  $\text{H}_2\text{O}$ , Atmosphärierlien, welche störende Absorptionsbanden im Wärmespectrum erzeugen, in das Zimmer nicht zu dringen vermochten.

Fig. 2 Taf. II stellt einen Plan des Arbeitsraumes dar. Von der Projectionslaterne  $L$  aus werden die von der glühenden Kalkplatte ausgesandten Strahlen durch eine Linse von 12 cm Brennweite auf den Spalt des Spectrometers konzentriert. Bevor sie jedoch dorthin gelangen, haben sie zwei Hindernisse zu passiren, welche durch Transmission vom Fernrohr aus in den Gang der Strahlen eingeschaltet werden können.  $S_1$  ist ein vertical beweglicher, 0,8 mm dicker, hohler Schirm aus beiderseits polirtem Metall, welcher von kaltem Wasser durchströmt wird. Es dient zum Abschluss des Lichtes und der Wärme vom Spectrometer. Ausserdem wird durch passende grössere Blenden der Einfluss jeder unbeabsichtigten Nebenstrahlung von der Laterne zum Bolometer verhindert.

$S_2$  ist ein Apparat, welcher einem optischen Signale gleicht, das bestimmt ist, bunte Scheiben zu wechseln. Er enthält die jeweilig in den Gang der Wärmestrahlen einzuschal-

tenden Substanzen und ist ebenfalls vom Fernrohr aus be-weglich.

*Sp* ist das Spiegelgalvanometer, *C* die schon beschriebene, kreisrunde Compensationsvorrichtung, welche mit der Batterie einerseits und dem Galvanometer andererseits durch Leitungsschnüre verbunden ist. Auch sie kann vom Beobachtungsplatze aus bedient werden.

Das Ablesefernrohr *F* ist vom Galvanometer *G* 4 m ent-fernt. Die Scala wurde, da ihr von dem kleinen Spiegel ent-worfenes Bild äusserst lichtschwach war, durch eine Reihe von Glühlampen möglichst intensiv beleuchtet.

Die Richtmagnete des Galvanometers waren, wie schon erwähnt, vom Fernrohr aus durch Mikrometertrieb und Schnur einzustellen.

Auf dem Tische *T*, rechter Hand vom Beobachter, be-findet sich der Nebenschlusswiderstand für das Galvanometer und ist durch blanke Messingdrähte mit demselben verbunden.

Der von der Batterie kommende Hauptstrom durchfliesst den Stromwender *Z*, welcher zugleich als Ausschalter dient und geht dann durch den Widerstand *W*<sup>1</sup>, der mittels Watte-isolation gegen Temperaturschwankungen möglichst geschützt ist, zum Bolometer und dessen Nebenapparaten über.<sup>1)</sup>

Im Nebenschluss zur Hauptleitung liegt das Siemens'sche Torsionsgalvanometer *SG*, welches, linker Hand vom Beobachter aufgestellt, die an den Klemmen der Batterie herrschende Spannungsdifferenz in jedem Augenblick abzulesen gestattet.

#### Beobachtungen.

Das Galvanometer ist zunächst gering astasirt und in seiner Empfindlichkeit durch einen starken Nebenschluss ge-schwächt, während vorläufig noch kein Strom durch das Bolome-ter fliesst. Vom Platz am Fernrohr aus werden dann die Richtmagnete so gestellt, dass auf einem geeigneten Theilstrich der Scala (etwa 500) die Ruhelage eintritt.

Dann wird der Strom geschlossen, den man vorläufig nur ganz schwach wählt, indem man bei einer Stromstärke von

1) Vgl. auch die, auf derselben Tafel dargestellte schematische Schaltungsskizze.

etwa 0,01 Amp. beginnt. Diese Vorsicht ist unbedingt nöthig, weil durch einen Stromschluss von grösserer Stärke oft der Galvanometerspiegel mit solcher Kraft aus der magnetischen Ruhelage geschleudert wird, dass die zarte Suspension Schaden leidet.

Der Nullpunkt wird nun im allgemeinen seine Lage mehr oder weniger geändert haben. Durch Verstellen am Sternrad der Compensationsbrücke wird die Coincidenz des magnetischen Nullpunktes mit dem Stromnullpunkt, wie wir ihn nennen wollen, wiederhergestellt. Darauf wird die Stärke des Hauptstromes etwas erhöht, während gleichzeitig das Galvanometer durch Einschalten von Nebenschlusswiderstand mehr belastet wird. Die jetzt stärker auftretende Nullpunktswanderung wird wieder am Rade corrigirt, dann die Stromstärke wieder erhöht u. s. f., bis die Einstellung des Sternrades von freier Hand für das immer empfindlicher werdende System zu grob wird. Es muss nun die Kuppelung eingerückt und der Abgleichungsdräht mit dem Mikrometer und der Transmission vom Fernrohr aus bewegt werden. Die ganz feine und selbst für die höchste Empfindlichkeit ausreichende Einstellung wird sodann mit Hülfe der Quecksilberrinnen und des Contacthebels bewirkt, nachdem die Kuppelung auf diesen umgeschaltet worden ist. Das Galvanometer wird zuletzt ganz belastet sein und der Strom eine den Umständen angepasste Stärke erreicht haben.

Als Stromquelle dienten 3 grosse Daniell-Elemente, welche parallel zu einander geschaltet, eine Spannung von nahezu 1 Volt zeigten und an Constanz einem Tudor accumulator überlegen waren. Der Strom musste etwa eine Stunde eingeschaltet sein, ehe die Erwärmung der Widerstände überall gleich war und ein stationärer Zustand eintrat. Sobald das Galvanometer zur Ruhe gekommen war, wurde der Wasserschirm vor der Wärmequelle fortgezogen und der erste Ausschlag abgelesen.

Da im Allgemeinen sowohl der magnetische Nullpunkt, wie die durch das Stromgleichgewicht bedingte Ruhelage des Galvanometers Veränderungen unterworfen sind, welche sich im besten Falle aufheben, im schlechtesten addiren können, da ferner die Intensität des Knallgasgebläses, wie ich unten zeigen werde, in wenigen Minuten um zehn und mehr Prozent schwanken kann, so kommt alles darauf an, die zu einer

Wellenlänge gehörigen Ablesungen in möglichst kurzer Zeit zu machen, um sie aufeinander beziehen zu können. Zu diesem Zweck richtete ich mein Augenmerk vorzugsweise auf die Construction technischer Hilfsmittel, mit denen die Ablesungen ebenso sicher wie schnell vor sich gehen.

Es erforderten an Zeit im Mittel:

Ableitung des ersten Ausschlag	2,5 sec.
Auswechseln oder Einschalten des Absorptionsgefäßes	0,5 ,
Controlle des Nullpunktes	6 ,
Ableitung des zweiten Ausschlag	2,5 ,
Controlle des Nullpunktes	6 ,
Controlle der Intensität der Wärmequelle	2,5 ,
	20,0 sec.

Eine vergleichende Messung zweier absorbirender Medien oder eines gegen die freie Strahlung konnte also in 20 sec. vollendet sein. Hierbei zeigte der Nullpunkt im Mittel eine Wanderung von 1 Scalentheil, welche jedoch bei einer probe- weisen Mehrbelastung mit Strom bedeutend grösser wurde.<sup>1)</sup>

Die Intensität der Wärmequelle war oft während mehrerer Ablesungen ganz gleichförmig, konnte sich jedoch unter Umständen so plötzlich und bedeutend ändern, dass es unangebracht wäre, einen Mittelwerth für diese Schwankungen als Correctur einzuführen. Es wurde daher bei jeder correspondirenden Messung auch die Aenderung in der Strahlungsintensität festgestellt. Dass diese Fehlerquelle von früheren Beobachtern wenig Würdigung erfahren hat, lässt sich nur dadurch erklären, dass sie die Ursache der Ausschlagänderungen in Strömungen erwärmer Luft, welche den Bolometerfaden umgibt, gesucht haben, während sie im ungleichen Spiel des den Druck des comprimirten Sauerstoffes reducirenden Ventils zu finden ist. Man kann sich leicht davon überzeugen, wenn man bei bestrahltem Bolometer den Augenblick abwartet, in welchem in Folge der Druckdifferenz das Ventil zu spielen beginnt. Sofort wird der Galvanometerausschlag sich um mehrere Theile ändern. Dieselbe Wirkung hat ein

1) Von Zeit zu Zeit war es nothwendig, den magnetischen Nullpunkt und den Stromnullpunkt so zu corrigen, dass sie wieder zusammenfielen, was mit Hülfe der Transmissionsvorrichtungen und der Compensationsbrücke in wenigen Secunden möglich war. Das absolute Zusammenfallen ist natürlich nur ein idealer Fall und praktisch nicht erreichbar.

leichter Schlag auf das Reductionsventil. Ich führe diese Thatsache als Beweis dafür an, wie leicht man sich im Sitz einer Fehlerquelle irren kann, denn eine Strömung, welche ich künstlich im Bolometer hervorbrachte, störte die Messung kaum merklich.

Zu empfehlen wäre also die Benutzung eines gleichmässig belasteten Gasometers, das freilich durch öftere Füllung und bei dem ausserordentlichen Bedarf an Sauerstoff recht unbequem werden dürfte.

Ich will nicht unerwähnt lassen, dass auch die Wahl des Brenners und der erhitzten Substanz von grosser Bedeutung ist und zweifel nicht daran, dass mit Hülfe des Linnemann'schen Zirkonbrenners — der mir leider nicht zur Verfügung stand — eine gleichmässigere Erwärmung zu erzielen wäre.

Dass der Einfluss aller Störungen auf das Resultat einer correspondirenden Messung um so grösser wird, je länger dieselbe dauert und je kleiner die Ausschläge werden, welche miteinander verglichen werden sollen, ist ohne weiteres verständlich.

Ein Einblick in die interessanten Verhältnisse bolometrischer Messungen kann daher nur dadurch gegeben werden, dass in den Messungstabellen auch die Galvanometerausschläge mitverzeichnet werden und nicht allein die Absorptionswerthe, wie es Hr. Aschkinass thut.<sup>1)</sup> Ebenso habe ich mich nicht entschliessen können, die Absorptionscurven zu glätten und zu idealisiren, sondern sie sind durch möglichst ungezwungene Verbindung sämmtlicher Werthe entstanden. Die Correcturwerthe sind indess in den Tabellen beigefügt.

Es wurde von fünf zu fünf Minuten beobachtet, an interessanten Stellen jedoch in weit engerer Folge, ohne übrigens die Curve in ihrem Verlauf wesentlich zu verändern. Im allgemeinen wird daher eine Beobachtung von fünf zu fünf Minuten genügen und die Tabellen enthalten daher nur diese Werthe, sofern nicht durch die eine oder andere Zwischenmessung etwas Neues zu Tage trat; zur Construction der Curven wurde jedoch in der bereits oben beschriebenen Weise alles Material herangezogen.

1) Die weiter folgende Untersuchung einer wässerigen Eosinlösung bietet für den Werth der vollen Angaben ein schlagendes Beispiel.

Das Spectrum wurde mehrere Male durchlaufen, wobei jedesmal und an jeder Stelle 6—8 correspondirende Messungen ausgeführt und durch das arithmetische Mittel zusammengefasst wurden. So stand im allgemeinen — wenn man die Zwischenmessungen und das wiederholte Aufsuchen fragwürdiger Punkte mit einrechnet — für jeden untersuchten Körper das hohe Charakterisierungsmaterial von 600—800 Zahlen zur Verfügung.

Wenn  $a$  und  $b$  die zu vergleichenden Galvanometerausschläge sind, so wird die Absorption procentual ausgedrückt durch die Formel:

$$A = \left[ 100 \left( 1 - \frac{b}{a} \right) \right] \pm \varepsilon$$

wobei  $b < a$ .

Dabei ist  $\varepsilon$  eine Function sämmtlicher Störungen, welche sich in der Schwankung der Ausschläge ausdrücken. Das ausführliche Beispiel einer Messung möge das erläutern.

Deviatio minima $\delta$	Correspon- dirende Aus- schläge		Mittel der Ausschläge		Ab- sorp- tion in Proc.	Absorp- tions- verhältniss der äussersten Werthe	$\varepsilon$	n	$\lambda$
	$a$	$b$	$a$	$b$					
40° 5'	82	70							
	81	69							
	82	70							
	81	70	80,6	69,1	14,3	14,8	0,5	1,5329	1,140
	80	69			(14) <sup>1)</sup>	(15) <sup>1)</sup>	(1) <sup>1)</sup>		
	79	68							
	79	68							

$\varepsilon$  stellt sich also dar als  $b' - a'$ , wenn  $b'$  das Absorptionsverhältniss der äussersten,  $a'$  das Absorptionsverhältniss der mittleren Ausschlagswerthe darstellt; es ist die Unsicherheit in Procenttheilen, die relativ da am grössten werden kann, wo durch kleine Ausschläge kleine Absorptionsbeträge hervorgerufen werden.

An allen Stellen, an welchen sich Schwankungen der Wärmequelle zeigten oder an welchen Nachregulirungen des

1) Die Absorptionswerthe sind stets in abgerundeten Zahlen angegeben.

Gebläses oder Änderungen der Spaltweite nötig wurden, ist dies durch ein besonderes Zeichen (\*) angedeutet.

Wegen vielfacher Störungen, welche sich während einer correspondirenden Messung zeigten, mussten etwa 20 Proc. aller Beobachtungen als zweideutig verworfen werden.

#### Fluorescirende Substanzen.

Zur Untersuchung fluorescirender Substanzen, deren Lösungsmittel ohnehin ein Vordringen weiter als bis zur Wellenlänge von etwa  $3 \mu$  nicht gestattet hätten, zeigte sich das bereits beschriebene Quarzprisma sehr brauchbar.

Die Substanzen gelangten zwischen plangeschliffenen 1 mm dicken Quarzplatten zur Untersuchung, deren Abstand von einander durch Einlagen geregelt und die in ihrer Stellung durch zwei Gewindestücke fixirt wurden (Taf. II).

Auf diese Art wurden zwei ganz gleich dimensionirte Gefäße hergestellt, von denen das eine die gelöste fluorescirende Substanz, das andere das Lösungsmittel allein enthielt. Bei beiden wurde die Durchstrahlung gemessen, indem sie an jeder Beobachtungsstelle etwa 6 — 8 mal, wie schon erwähnt, gegeneinander ausgewechselt wurden. So musste sich unbedingt der, von der fluorescirenden Substanz allein herrührende, Absorptionsbetrag zeigen, wenn ein solcher überhaupt vorhanden war. Die Anordnung bot indess noch einen weiteren Vorteil. Es wäre nämlich bei Benutzung nur eines Gefäßes gegen die freie Strahlung eine Correctur anzubringen gewesen, welche von dem Wärmeverlust durch Reflexion herrührt; zweitens wäre es nicht ausgeschlossen gewesen, dass die aus zwei Quarzplatten und der Flüssigkeit bestehende Vorrichtung, Strahlen bestimmter Wellenlänge stärker zurückgeworfen hätte als andere, mit anderen Worten, dass sie eine thermische Farbe besessen hätte.

Alle diese, die Messung complicirenden Umstände wurden also durch die Differenzbeobachtungen herausgeschafft.

#### 1. Uranin.

Zur Untersuchung gelangte eine Lösung von 1 Gewth. Uranin in 1000 Gewth. absolutem Alkohol. Der Farbstoff, welcher von Schering (Berlin) bezogen war, fluorescirete in

dieser Lösung prachtvoll und zeigte im Spectralapparat eine sehr intensive Absorption der grünen und blauen Strahlen.

Untersuchte Schichtdicke  $d = 0,5$  mm.

Tabelle II.

Deviatio minima $\delta$	$a$	$b$	Absorp- tion in Proc.	$ e $	$n$	$\lambda$	Bemerk- ungen					
	Ausschläge bei Strahlung durch											
	Alkohol	Uranin- lösung										
40'	2	0	100	—	1,5506	0,476						
35	2	0	100	—	1,5496	0,490						
30	2	0	100	—	1,5487	0,504						
25	2,5	0	100	—	1,5478	0,520						
20	5	3,5	30	10	1,5469	0,535						
15	11,5	7,3	33	17	1,5459	0,552						
10	17	16,5	3	9	1,5450	0,571						
5	27,3	25,3	6	4	1,5441	0,590	(*)					
41°	19	19	0	0	1,5432	0,615						
55	18	17,5	3	2	1,5423	0,638						
50	31,3	29,3	7	3	1,5413	0,675	Störung					
45	51	50	2	0	1,5404	0,712						
40	73,2	66,4	9	3	1,5395	0,751	Störung					
35	88,3	87	1	1	1,5385	0,792						
30	93	93	0	0	1,5376	0,832						
25	101	101	0	0	1,5367	0,883						
20	93,5	92,5	1	1	1,5357	0,942	(*)					
15	100,5	100,5	0	0	1,5348	1,009						
10	112	110,5	1	1	1,5339	1,072						
5	107,5	107,5	0	0	1,5329	1,140						
40	102	102	0	0	1,5320	1,212						
55	101	101	0	0	1,5311	1,296						
50	83	83	0	1	1,5301	1,372						
45	65	65	0	2	1,5292	1,450						
40	73	73	0	0	1,5283	1,511	(*)					
35	70	70	0	2	1,5274	1,572						
30	34	34	0	0	1,5264	1,632	(*)					
25	29	29	0	0	1,5255	1,691						
20	37	37	0	0	1,5245	1,755	(*)					
15	41	40,5	1	1	1,5236	1,819						
10	41	41	0	1	1,5226	1,886						
5	38	38	0	0	1,5217	1,949						
30	32	32	0	0	1,5208	1,989						
55	21	21	0	0	1,5198	2,040						
50	26	26	0	1	1,5189	2,080	(*)					
45	18	18	0	0	1,5179	2,110						
40	12	12	0	0	1,5169	2,150						
35	5	5	0	1	1,5160	2,190						
30	7	7	0	1	1,5151	2,255						
25	6	6	0	?	1,5141	2,322						
20	4	4	0	?	1,5131	2,387	unsicher					

Auf Grund dieser Zahlen wird man dem Uranin eine irgendwie nennenswerthe Absorption im Wärmespectrum bis zur Wellenlänge von  $2,4 \mu$  unbedingt absprechen müssen, selbst wenn man die hin und wieder, auch nach Berücksichtigung der Unsicherheit, noch verbleibenden sehr geringen Absorptionsbeträge gelten lassen will.

Uebrigens gibt das Bolometer — wie aus dem Beginne der Zahlenreihe ersichtlich — die dem Uranin eigenthümliche Absorption im sichtbaren Theile des Spectrums ganz unzweideutig an, an einer Stelle also, an der die Ausschläge der geringen Wärmestrahlung wegen nur sehr klein sind. Eine nur annähernd gleiche Erscheinung im Gebiete der längeren Wellen wäre mithin nicht zu übersehen gewesen.

Das Resultat darf einigermassen überraschen, da das ausserordentliche Verhalten des Uranins im sichtbaren Spectrum weitere Eigenthümlichkeiten in den tieferen Octaven erwarten liess.

Ich werde zeigen, dass auch die anderen von mir untersuchten fluorescirenden Substanzen in dieser Beziehung ein besonderes Verhalten aufweisen.

## 2. Eosin.

### a) Alkoholische Lösung.

Untersucht wurde eine 100 proc. Lösung. Sie fluoresciret sehr intensiv und zeigte eine deutliche Absorption im Grün.

Schichtdicke  $d = 0,5$  mm.

Tabelle III.

$\delta$	$a$	$b$	Abs.	$n$	$\lambda$	Bemerkungen
40'	3,5	1,2	63	8	1,5506	0,476
35	6	1	83	6	1,5496	0,490
30	9	2	78	7	1,5487	0,504
25	13,5	3	78	3	1,5478	0,520
20	13	4,5	65	1	1,5469	0,535
15	18	13	28	1	1,5459	0,552
10	25,5	24	6	1	1,5450	0,571
5	83	32	3	0	1,5441	0,590

$\delta$	$a$	$b$	Abs.	$ \epsilon $	$n$	$\lambda$	Bemerkungen	
41°	46	46	0	0	1,5432	0,615		
	55	41	0	1	1,5423	0,638		
	50	20,5	0	0	1,5413	0,675	(*)	
	45	29,5	2	1	1,5404	0,712		
	40	40	0	0	1,5395	0,751		
	35	54	0	0	1,5385	0,792		
	30	54	0	0	1,5376	0,832		
	25	69	0	1	1,5367	0,883		
	20	83	1	0	1,5357	0,942		
	15	98,5	1	1	1,5348	1,009		
40	10	85	0	0	1,5339	1,072	(*)	
	5	88	86,5	2	1	1,5329	1,140	
	40	94	92	2	1	1,5320	1,212	
	55	68,5	58,2	8	0	1,5311	1,296	(*)
	50	58,2	53,6	8	0	1,5301	1,372	
	45	52,7	44	16	2	1,5292	1,450	(*)
	40	57,8	52,5	9	0	1,5283	1,511	
	35	55	48	13	1	1,5274	1,572	
	30	64	60	6	2	1,5264	1,632	(*)
	25	42	38	10	1	1,5255	1,691	
39	20	51	45	12	1	1,5245	1,755	(*)
	15	45,8	42	9	1	1,5236	1,819	
	10	34,8	28,8	17	0	1,5226	1,886	
	5	31,8	26,8	16	3	1,5217	1,949	
	26	22	15	1	1,5208	1,989		
	55	16	14,3	11	4	1,5198	2,940	
	50	16,3	13,5	17	5	1,5189	2,080	
	45	20	17	15	2	1,5179	2,110	(*)
	40	7,5	7,5	0	(0)?	1,5169	2,150	Beginn d.
	35	4	4	0	—	1,5180	2,190	Absorption d.
	30	?	?	?	—	1,5151	2,255	Lösungsmitt.

Auch hier zeigt sich zu Anfang eine deutliche Absorption, welche offenbar von der sichtbaren Bande herrührt. Im Uebrigen aber kann von einer Absorption im Sinne einer ausgeprägten Bande, ebenso wie beim Uranin, weiterhin nicht gesprochen werden. Da sich jedoch etwa von der Wellenlänge  $1,296 \mu$  an dauernd eine ganz geringe Absorption zeigte, welche sich, durch eine Curve veranschaulicht, als flache Erhebung darstellen würde, so beschloss ich diese Messung, welche übrigens mehrere Male wiederholt wurde, durch eine zweite zu prüfen, indem ich gleichzeitig ein anderes Lösungsmittel wählte, nämlich Wasser.

Bemerkenswerth ist ferner, dass hier (ebenso wie oben beim Uranin), die Galvanometerausschläge von der Wellenlänge  $2 \mu$  an, ausserordentlich schnell kleiner werden und bei  $2,2 \mu$

bereits so klein sind, dass sie nicht mehr miteinander verglichen werden können. Es führt dies von dem Beginn einer Absorptionsbande des Lösungsmittels her und stimmt gut mit den Resultaten überein, welche Hr. Julius bei Alkoholen erhalten hat.<sup>1)</sup>

## Eosin.

## b) wässrige Lösung.

Die Lösung fluorescire nicht so stark, wie die alkoholische, zeigte aber immerhin noch eine ausgesprochene Bande im Grün.

Schichtdicke  $d = 0,5$  mm.

Tabelle IV.

$\delta$	$a$	$b$	Abs.	$ \epsilon $	$n$	$\lambda$	Bemerkungen
42° 40'	—	—	—	—	1,5506	0,476	
35	2	0,5	75	4	1,5496	0,490	
30	2,5	1	60	4	1,5487	0,504	
25	3	1	67	3	1,5478	0,520	
20	4,5	2	56	1	1,5469	0,535	
15	5	3	40	1	1,5459	0,552	
10	7	7	0	0	1,5450	0,571	
5	3	3	0	1	1,5441	0,590	(*)
41	3	3	0	0	1,5432	0,615	
55	7	7	0	0	1,5423	0,638	
50	9,5	9,5	0	2	1,5413	0,675	
45	14,5	14,5	0	0	1,5404	0,712	
40	22,5	21	7	1	1,5395	0,751	
35	28	28	0	2	1,5385	0,792	
30	38,3	36	6	1	1,5376	0,832	
25	46	45	2	1	1,5367	0,883	
20	57,5	54,5	5	1	1,5357	0,942	
15	66,5	63,5	5	0	1,5348	1,009	
10	106	97	8	1	1,5339	1,072	(*)
5	84,5	80	5	0	1,5329	1,140	
40	84	80	5	0	1,5320	1,212	
55	78	77	1	1	1,5311	1,296	
50	44	44	0	0	1,5301	1,372	Absorption des Wassers
45	12	12	0	0	1,5292	1,450	
40	22	22	0	0	1,5283	1,511	
35	44	44	0	1	1,5274	1,572	
30	47	46	2	1	1,5264	1,632	

1) Julius, Verh. d. Kongl. Akad. d. Wetenschafter (1) 1 Amsterdam 1892; Wied. Beibl. 17. p. 34. 1893; Handb. der Physik (Winkelmann) Wärmestrahlg. (Graetz) 25. Lieferg. 1895. p. 283. — Das erste Maximum der Alkohole liegt bei etwa  $3\ \mu$ ; die Absorption beginnt jedoch schon weit früher, besonders bei der Dicke der von mir untersuchten Schicht, welche diejenige, mit der Julius arbeitete, um das Doppelte übertraf.

$\delta$	$a$	$b$	Abs.	$\epsilon$	$n$	$\lambda$	Bemerkungen
40° 25'	44	41	7	2	1,5255	1,691	
20	31	32	-3	3	1,5245	1,755	
15	25	24	4	1	1,5236	1,819	
10	0?	0?	—	—	1,5226	1,886	
5	0	0	—	—	1,5217	1,949	
39	2	2	0	?	1,5208	1,989	
55	4	4	0	1	1,5198	2,040	
50	7	7	0	1	1,5189	2,080	
45	11	9	18	4	1,5179	2,110	?
40	2	2	0	?	1,5169	2,150	
35	1	1	0	?	1,5160	2,190	

Auch hier zeigte sich zu Anfang der Einfluss der sichtbaren Absorption; nur ist er etwas kleiner als bei der alkoholischen Lösung, was übrigens der geringeren Intensität der Fluorescenz gut entsprechen würde.<sup>1)</sup> Eine andere Erscheinung zeigt sich indess bei dieser Reihe, welche bei Angabe der Absorptionsbeträge allein gar nicht mehr sichtbar würde und um derentwillen ich oben darauf hingewiesen habe, wie wichtig unter Umständen auch die Angabe der Galvanometerausschläge werden kann.

Wir beobachten nämlich zwei Ausschlagminima, einmal bei  $1,450 \mu$  und dann bei  $1,949 \mu$ , an Stellen also, welche gerade der Controle unterworfen werden sollten. Sie konnten offenbar nur vom Einfluss des Wassers herrühren.

Ich hielt mich daher für verpflichtet, auch das Absorptions-spectrum des Wassers bei einer Dicke von 0,5 mm zu untersuchen, obgleich die Lagen, welche die Hrn. Paschen und Aschkinass für die Absorptionsmaxima geringerer und gröserer Wasserschichten gefunden hatten, vortrefflich mit den kleinsten Werthen meiner Ausschläge übereinstimmten. Ich komme später darauf zurück.

Meinem Wunsche, die Resultate der alkoholischen Eosinlösung zu controlliren, konnte also die wässrige Lösung nicht entsprechen, da sie gerade an den wichtigsten Stellen ein verschleiertes Bild gab.

1) Die Bande auch den kürzeren Wellen zu abzugrenzen, gelang, ebenso wie bei den vorhergehenden und folgenden Messungen, wegen der Kleinheit der Ausschläge, auch bei dieser Reihe nicht.

Ich musste darum eine Beobachtungsmethode anzuwenden suchen, welche voraussichtlich von solchen Störungen frei war und wählte dazu die Vertheilung des fluorescirenden Körpers in einer „festen Lösung“, d. h. in erstarrter und eingetrockneter Gelatine. Das Verfahren war folgendes. Eine starke, unter allen Vorsichtsmaassregeln gereinigte und mit Leder und Federweiss polirte Spiegelglasplatte, wurde auf ein Gestell gebracht, das sich horizontal ausnivelliren liess. Wesentlich war das starke und gleichmässig kräftige Einreiben mit Federweiss, das so lange fortgesetzt werden musste, bis die Platte an allen Stellen eine homogene, ganz leichte Trübung angenommen hatte und schräg gegen das Tageslicht gehalten, etwas opalisierte.

Darauf wurde sie mit einer schwachprozentigen Collodiumlösung oder besser noch mit einer Lösung von Kautschuk in Petroleumäther übergossen und darauf durch aufgekittete, dicke Pappstreifen in gleich grosse Quadrate von etwa 6 cm Seite getheilt. In diese Abtheilungen wurde je die gleiche Menge 20 proc. Gelatinelösung eingegossen, welche vorher in einem heissen Wasserbade mehrere Male filtrirt war. Es durfte daher, nach dem Eintrocknen, eine gleiche Dicke der zu untersuchenden Schichten vorausgesetzt werden.

Dieser Gelatinelösung wurde die fluorescirende Substanz zugesetzt und zwar in solcher Menge, dass die Intensität der Fluorescenz ein Maximum wurde; gleichzeitig empfahl sich ein ganz geringer Zusatz von Carbol, um eine Pilzbildung hintanzuhalten.

Das Erstarren dauerte zwei Stunden, das Eintrocknen etwa zwei Tage, während welcher Zeit das Präparat kühl und staubfrei aufbewahrt werden musste. Dann genügte ein leichter Einschnitt mit einem scharfen Messer, um die Schicht sofort zum Abspringen zu veranlassen.

Die Gelatineplatten, welche beiläufig eine Dicke von 0,08 mm hatten, wurden glatt aufgespannt und in die Auswechselvorrichtung vor den Spalt des Spectrometers gebracht. Zur Verwendung gelangte jedesmal eine klare und eine fluorescirende Gelatineschicht. Da sie Neigung zum Werfen zeigten, so wurde darauf geachtet, dass die Bestrahlung nicht unnöthig lange dauerte.

## Eosin.

c) In fester Lösung.  $d = 0,08$  mm.

Trotz der Dünne der Schicht zeigte sich eine deutliche Absorption im Grün, welche sich auch in der bolometrischen Messung ausprägte, aber nach dem stark gebrochenen Theile des Spectrums zu nicht mit voller Sicherheit abzugrenzen war.

Tabelle V.

$\delta$	$a$	$b$	Abs.	$ s $	$n$	$\lambda$	Bemerkungen
42° 50'	1	1	0		1,5524	0,452	
45	1	1	0		1,5515	0,404	
40	1	1	0		1,5506	0,476	
35	1	1	0		1,5496	0,490	
30	1	1	0		1,5487	0,504	
25	2	1	50	4	1,5478	0,520	
20	2,5	0,5	80	8	1,5469	0,535	
15	3,5	1,5	57	3	1,5459	0,552	
10	5	4,7	6	3	1,5450	0,571	
5	7	7	0	1	1,5441	0,590	
41	10,2	9,8	4	2	1,5437	0,615	
55	14	13,8	1	1	1,5423	0,638	
50	23,2	21,8	3	2	1,5413	0,675	
45	30,3	30,3	0	0	1,5404	0,712	
40	48,6	48	1	0	1,5395	0,751	
35	65,5	65,5	0	0	1,5385	0,792	
30	84	84	0	0	1,5376	0,832	
25	104,7	102,6	2	1	1,5367	0,883	
20	134	134	0	0	1,5357	0,942	
15	158,6	158,6	0	0	1,5348	1,009	
10	176,9	176,9	0	0	1,5339	1,072	
5	186	186	0	0	1,5329	1,140	
40	190	190	0	1	1,5320	1,212	
55	185	185	0	0	1,5311	1,296	
50	175	175	0	0	1,5301	1,372	
45	174	174	0	0	1,5292	1,450	
40	166,3	164,8	2	1	1,5283	1,511	
35	154	154	0	1	1,5274	1,572	
30	138,5	135,7	2	1	1,5264	1,632	
25	126,5	124,5	2	0	1,5255	1,691	
20	108	108	0	1	1,5245	1,755	
15	91	91	0	0	1,5236	1,819	
10	85	85	0	1	1,5226	1,886	
5	78	78	0	0	1,5217	1,249	
39	72	70,5	2	0	1,5208	1,989	
55	44,5	41,8	6	1	1,5198	2,040	
50	41,6	39,6	5	0	1,5189	2,080	
45	36	34,5	4	0	1,5179	2,110	
40	28	28	0	2	1,5169	2,150	
35	27	26	4	1	1,5160	2,190	
30	29	28,3	3	1	1,5151	2,255	(*)

$\delta$	<i>a</i>	<i>b</i>	Abs.	$\varepsilon$	<i>n</i>	$\lambda$	Bemerkungen
25'	27	27	0	1	1,5141	2,322	
20	25,2	23,2	8	2	1,5131	2,389	
15	35	32,2	8	1	1,5122	2,450	(*)
10	28,3	26,3	7	3	1,5113	2,513	
5	20	20	0	0	1,5108	2,575	
38°	17	17	0	1	1,5093	2,625	
55	16	16	0	0	1,5084	2,666	
50	9	9	0	1	1,5074	2,708	

Diese Messungsreihe ist allerdings frei von störenden Nebenerscheinungen; die Ausschläge steigen an und fallen ganz gleichförmig, wie es der spectralen Strahlungsvertheilung durch ein Quarzprisma entspricht, zugleich kann aber auch hier, im reinen Wärmespectrum, von einer irgendwie erheblichen Absorption kaum die Rede sein. Es zeigt sich allerdings von etwa  $\lambda = 1,5 \mu$  an, wie bei der alkoholischen Lösung eine ganz geringfügige, flache Erhebung, welche bei ihrem zweifelhaften Charakter jedoch sicher nicht zu der starken, durch Fluorescenz hervorgerufenen, Absorptionsbande im sichtbaren Spectrum in Beziehung gesetzt werden darf. Auch beim Eosin muss also eine Absorption im Gebiete der längeren Wellen bis zu  $2,7 \mu$  verneint werden.

## Fluorescin.

In fester Lösung.

Der fluorescirende Stoff befand sich gleichfalls in fester Lösung.  $d = 0,08$  mm.

Tabelle VI.

$\delta$	<i>a</i>	<i>b</i>	Abs.	$\varepsilon$	<i>n</i>	$\lambda$	Bemerkungen
20'	3	3	0	2	1,5469	0,535	
15	4	4	0	1	1,5459	0,552	
10	5	5	0	0	1,5450	0,571	
5	8	7,5	6	3	1,5441	0,590	
41°	12	11,5	4	4	1,5432	0,615	
55	15	14	7	5	1,5423	0,638	
50	23	23	0	1	1,5413	0,675	
45	30	30	0	1	1,5404	0,712	
40	28	26	7	2	1,5395	0,751	(*)
35	37	35	5	1	1,5385	0,792	
30	46,4	44,4	4	0	1,5376	0,832	
25	54,5	52,5	3	0	1,5367	0,883	
20	68	66	3	0	1,5357	0,942	

$\delta$	$a$	$b$	Abs.	$ e $	$n$	$\lambda$	Bemerkungen
15°	79	75	5	1	1,5348	1,009	
10	78	75	4	0	1,5339	1,072	
5	82	78,5	4	0	1,5329	1,140	
40°	85	80	5	1	1,5320	1,212	
55	84,5	80,5	4	0	1,5311	1,296	
50	79	74,6	6	0	1,5301	1,372	
45	78	74,5	4	1	1,5292	1,450	
40	78	71,5	2	1	1,5283	1,511	
35	67	66	1	2	1,5274	1,572	
30	62	59,5	6	2	1,5264	1,632	
25	55	53	4	0	1,5255	1,691	
20	48,5	46,5	4	0	1,5245	1,755	
15	45,5	44,5	2	0	1,5236	1,819	
10	40	39,5	1	0	1,5226	1,886	
5	37,8	36,8	1	0	1,5217	1,949	
39	35,5	35	1	0	1,5208	1,989	
55	40	39,5	1	1	1,5198	2,040	
50	37	37	0	0	1,5189	2,080	
45	32,3	30,2	7	2	1,5179	2,119	?
40	31	31	0	0	1,5169	2,150	
35	28	28	0	0	1,5160	2,190	
30	27	27	0	0	1,5151	2,255	
25	24	24	0	1	1,5141	2,322	
20	24	24	0	0	1,5131	2,387	(*)
15	20	20	0	0	1,5122	2,450	
10	18	18	0	1	1,5113	2,513	
5	14	14	0	1	1,5103	2,575	
38	13	13	0	0	1,5093	2,625	
55	8	8	0	1	1,5084	2,666	
50	4	4	0	1	1,5074	2,708	

Entsprechend dem optischen Verhalten des Fluorescins ergab die bolometrische Messung ebenfalls keine Absorption der sichtbaren Strahlen. Wenn sich eine dauernde geringfügige Absorption bemerkbar machte, so konnte sie unmöglich von der fluorescirenden Substanz herrühren. Es wurde deshalb noch einmal eine genaue Dickenmessung der Platten vorgenommen, wobei sich die fluorescirende Gelatine um eine Kleinigkeit stärker erwies als die leere. Nachdem neue Platten hergestellt waren — die Messung wurde bei  $1,8 \mu$  unterbrochen —, verschwand auch sofort der geringe Absorptionsbetrag.

Das Fluorescin zeigt mithin das gleiche Verhalten wie die vorher untersuchten Substanzen.

Aesculin.  
 $d = 0,75$  mm.

Das Absorptionsspectrum des Aesculins ist bereits von Hrn. Wesendonck mit Hülfe der phosphorographischen Methode untersucht worden, indem er erwartete, in der Nähe der Linie  $A$  im tiefen, bereits unsichtbaren Roth eine starke Absorptionsbande zu finden.<sup>1)</sup> Er folgte dabei der v. Lommel'schen Fluorescenztheorie<sup>2)</sup>, nach welcher das Fluorescenzlicht des Aesculins (eines Körpers der II. Ordnung) als Differenzton zweier Erregungstöne angesprochen werden muss.

Nun absorbirt eine Aesculinlösung Schwingungen mit den Zahlen 725—1100; das Fluorescenzlicht selbst weist Schwingungszahlen von 325—730 auf. Sollen diese Schwingungen Differenztöne darstellen, so hätte man (nach Wesendonck) allerdings eine zweite — indirekte — Absorption durch das Aesculin bei den Schwingungszahlen 370—400, also in der Nähe der Fraunhofer'schen Linie  $A$  im tiefen Roth zu erwarten. Wesendonck's Resultat war ein völlig *negatives* und auch meine mit dem Bolometer ausgeführten Versuche lassen, wie aus der abgedruckten kleinen Tabelle zu ersehen ist, keine Spur einer Absorption an der fraglichen Stelle erkennen.

Bemerkens will ich hierzu, dass gleiche Differenztöne auch durch gleichzeitiges Erklingen der Farbentöne mit den Schwingungszahlen 725—1100 und 1425—1455 entstanden gedacht werden können, also durch indirekte Erregung ultravioletter Lichtarten. Der Nachweis wäre mithin nicht vom Bolometer, sondern von der photographischen Platte zu erwarten.

Jedenfalls ist das negative Resultat des Hrn. Wesendonck und mein eigenes, d. h. das Fehlen einer Absorptionsbande im tiefen Roth und Ultraroth an und für sich kein Beweis dafür, dass das Fluorescenzlicht des Aesculins (oder der Körper der II. Ordnung) nicht als durch Differenztöne entstanden gedacht werden könne.

1) Wesendonck, Wied. Ann. 23. p. 548. 1884.

2) v. Lommel, Pogg. Ann. 143. p. 88. 1871; Wied. Ann. 3. p. 276. 1878; 10. p. 449 und 631. 1880.

Tabelle VII.

$\delta$	$a$	$b$	Abs.	$\nu$	$n$	$\lambda$	Bemerkungen
45'	38	36,5	4	4	1,5404	0,712	
40	55	55	0	0	1,5395	0,751	
35	88	87	1	1	1,5385	0,792	
30	88,8	87	2	1	1,5376	0,832	
25	107,5	104,5	4	1	1,5367	0,883	(*)
20	109	107	2	0	1,5357	0,942	
15	84	83,5	1	1	1,5348	1,009	(*)
10	98	97	1	0	1,5339	1,072	
5	98	97	1	0	1,5329	1,140	
40°	101	100	1	0	1,5320	1,212	(*)
55	98	95	8	1	1,5311	1,296	
50	79,2	74	6	3	1,5301	1,372	
45	20	17,5	12	2	1,5292	1,450	(*)
40	19	19	0	0	1,5283	1,511	

## Chlorophyll.

 $d = 3,2$  mm.

Mit einer Darstellung des thermischen Verhaltens des Chlorophylls möchte ich die Reihe der fluorescirenden Substanzen beschliessen.

Eine bolometrische Untersuchung dieses Körpers versprach eine reichere Ausbeute an positiven Resultaten. Das Absorptionsspectrum ist von mehreren Banden durchzogen, deren letzte sich im hellen Roth etwa zwischen den Linien  $C$  und  $B$  findet und daher auf das Bolometer nicht ohne Eindruck bleiben konnte.

Bei dem Versuche, mit dem Bolometer auch die Absorptionsbanden im sichtbaren Spectrum, etwa vom Grün ab, nachzuweisen, stiess ich auf ein Missverhältniss zweier wesentlicher Factoren. Die Wärmeintensität ist im grünen Gebiet noch sehr gering, mithin fallen die Galvanometerausschläge dort klein und unsicher aus. Wurde der Spalt bedeutend erweitert, so verschwand die schon an und für sich sehr verwaschene Bande im Grün völlig. Ein Verstärken der zu untersuchenden Schicht hatte aber wiederum ein erhöhtes Maass von Absorption zur Folge; indess war dies noch der beste Ausweg.

Da das Chlorophyll eine wichtige Rolle in der organischen Welt spielt und sein thermisches Verhalten für den Pflanzen-

forscher von Interesse ist, habe ich besondere Mühe auf die Untersuchung dieses Körpers verwandt und die unten angegebenen Zahlen durch wiederholte Versuche möglichst sicher gestellt.

Tabelle VIII.

$\delta$	$a$	$b$	Abs.	$\epsilon$	$n$	$\lambda$	Bemerkungen
20°	5,5	3	45	5	1,5469	0,535	
15	7,5	3	60	3	1,5459	0,552	
10	10	4,5	55	3	1,5450	0,571	
5	14	4	71	3	1,5441	0,590	
41°	16,5	4	76	0	1,5432	0,615	
55	24	5	79	0	1,5423	0,638	
50	29	9,5	67	2	1,5413	0,675	Ort der Absorptionsbande im sichtb. Spectr. zwischen C u. B.
45	48	41,5	14	2	1,5404	0,712	
40	58	56	3	1	1,5395	0,751	
35	83	78	6	1	1,5385	0,792	
30	81,5	77,5	5	1	1,5376	0,832	(*)
25	98	96,5	2	1	1,5367	0,883	
20	79,5	76	4	0	1,5357	0,942	
15	93	90	3	0	1,5348	1,009	
10	99,5	98	1	0	1,5339	1,072	
5	97	94,5	3	1	1,5329	1,140	
40°	84	83	1	0	1,5320	1,212	
55	98	96	2	0	1,5311	1,296	
50	82	80	2	0	1,5301	1,372	
45	37	37	0	0	1,5292	1,450	
40	20	20	0	0	1,5283	1,511	Bande des Alkohols?
35	14	14	0	0	1,5274	1,572	
30	21	21	0	0	1,5264	1,632	
25	13	12	8	0	1,5255	1,691	
20	19	18	5	0	1,5245	1,755	
15	29	29	0	0	1,5236	1,819	
10	27	25	7	0	1,5226	1,886	
5	21	15	40	?	1,8867	1,949	unsicher
38°	17	14,5	15	?	1,5203	1,989	

Das Resultat ist in doppelter Beziehung von hohem Interesse, einmal durch das Fehlen einer nennenswerthen Absorption im Ultraroth und dann durch das *überraschende thermische Verhalten des Chlorophylls im sichtbaren Spectrum* (Taf. III Fig. 1).<sup>1)</sup>

1) Unterhalb der Curve findet sich an zweiter Stelle eine Darstellung des Absorptionsspectrums, wie es dem Auge erschien; darüber das Wärmespectrum.

Bereits v. Lommel hatte die Vermuthung ausgesprochen — soviel mir bekannt ist, auf Grund theoretischer Erwägungen —, dass das Chlorophyll im Ultraroth eine Absorption nicht mehr zeigen könne. Becquerel<sup>1)</sup> hat diese Ansicht mittels der phosphorographischen Methode, späterhin Nichols<sup>2)</sup> mit der Thermosäule bis zur Wellenlänge  $\lambda = 1,4 \mu$  bestätigt. Meine Versuche erweitern das untersuchte Gebiet bis  $\lambda = 2,0 \mu$  mit demselben Resultat; die Stärke der angewandten Alkoholschicht scheint einstweilen ein weiteres Vordringen zu verbieten.

*Besonders räthselhaft ist die starke Absorption, welche sich vom Grün bis zum sichtbaren Streifen im Roth erstreckt, ohne dass im Spectrometer an diesen Stellen nur eine Spur von Farbentrübung zu bemerken gewesen wäre.* Die Bande zwischen B und C war dabei sehr intensiv sichtbar, ohne aber bolometrisch aus ihrer Umgebung hervorzutreten. Mit ihr findet die starke Absorption, den ultraroten Strahlen zu, ein Ende.

Man könnte daran denken, dass sehr starke Chlorophyllschichten auch die gelben und grünen Strahlen absorbiren und dass bei dünneren Schichten die zuerst auftretenden gelben Strahlen sehr intensiv auf das Auge einwirken und daher heller erscheinen mögen, als sie es dem absoluten Betrage nach sind. Das Bolometer würde demnach unparteiischer urtheilen als unser Auge und an Stellen noch Absorptionsbeträge nachweisen, an welchen die überreizten Sehnerven ein sicheres Urtheil über die Lichtintensität verlieren.

Dieser Erklärung steht die Thatsache der deutlichen Sichtbarkeit der Bande im hellen Roth entgegen, welche sich bolometrisch von ihrem Grunde durchaus nicht abhebt.

Wenn ich mich nicht irre, wurde schon früher darauf hingewiesen, dass mit dem Bolometer oder der Thermosäule unsichtbare Banden im Sonnenspectrum nachgewiesen werden könnten. Meine Versuche dürften eine werthvolle Stütze für diese oft angezweifelte Behauptung gebracht haben. Ich begnüge mich damit, an dieser Stelle die Thatsache festzuhalten, ohne auf eine Erklärung einzugehen. Sie würde überdies nur

1) H. Becquerel, Ann. de chim. et phys. (5) 30. p. 38. 1883.

2) Nichols, Phys. Review 1. p. 1. 1892.

schwer zu geben sein, wenn man nicht an den Grundideen der heutigen Naturanschauung rütteln wollte.

Auch mit der Nutzanwendung dieser Ergebnisse auf die Vorgänge im Pflanzenleben möchte ich lieber zurückhalten und den Fachgelehrten die Entscheidung darüber überlassen, mit welchem Recht man das durch Alkohol extrahierte Chlorophyll für den Farbkörper der lebenden Pflanze selbst substituiren darf.

Leider verbot mir die Jahreszeit — die Versuche wurden im Februar unternommen —, die Messungen an den Blättern frischer Gewächse zu wiederholen. Ich weise darauf hin, dass sich besonders einige ausländische Ahornabarten, welche an demselben Stamme weisse und grüne Blätter tragen, für diese interessanten Versuche eignen würden.

Am Schluss dieser Beobachtungen spreche ich das Resultat aus:

*Die fluorescirenden Körper, Uranin, Eosin, Fluorescin, Aesculin und Chlorophyll, zeigen im Wärmespectrum bis zur Wellenlänge  $2,7 \mu$  keinerlei Absorptionsstreifen.*

Eine Chlorophylllösung von 3,2 mm Dicke wies von der sichtbaren Bande im Roth an, den grünen Strahlen zu, ein Gebiet dauernd starker Absorption auf, welche für das Auge unsichtbar war.

#### Untersuchung von Wasser und Kaliumalaunlösung.

Wasser.

$d = 0,5 \text{ mm.}$

Die Messungen an einer Wasserschicht wurden zunächst nur in der Absicht unternommen, um die oben bei der Eosinreihe ausgesprochene Vermuthung, die beobachteten Ausschlagminima könnten eine Absorptionserscheinung des Lösungsmittels sein, zu bestätigen. Nebenbei konnte dann die Messung auch dazu dienen, frühere Beobachtungen der Hrn. Paschen<sup>1)</sup> und Aschkinass<sup>2)</sup> zum Vergleich heranzuziehen.

1) Paschen, Wied. Ann. 51. p. 21. 1894; 52. p. 216. 1894; 53. p. 334. 1894.

2) E. Aschkinass, Wied. Ann. 55. p. 401. 1895.

Hr. Julius<sup>1)</sup> hatte das Absorptionsspectrum des Wassers ebenfalls, anfangs mit wenig Glück, untersucht, weil er zu dicke Schichten benutzte, dann aber eine dünnerne Kochsalzlösung durchmessen, welche die Absorptionsbanden des Wassers deutlich zeigte.<sup>2)</sup>

Breite und Intensität der Absorptionsbanden wachsen natürlich mit der Stärke der untersuchten Schicht. Einzelne Streifen von zarter Structur sind überhaupt erst bei bedeutenden Dicken wahrzunehmen, während dann gleichzeitig die kräftigeren verschwinden, indem sich Wellenberg und Wellenthal der procentischen Absorptionscurve erheben und schliesslich zu einem Niveau völliger Undurchlässigkeit ausgleichen. Unter diesen Umständen kann man verstehen, dass Absorptionscurven derselben, nur verschieden dicken Flüssigkeit, wenig oder gar keine Aehnlichkeit mehr miteinander aufweisen können.

Hr. Aschkinass untersuchte Wasser in Dicken von 0,01, 0,05, 10, 50 und 1000 mm. Es erschien daher die von mir zum Versuche benötigte Schichtdicke von 0,5 mm nicht ungünstig, da sie einerseits noch eine Vergleichung mit den von Hrn. Aschkinass für eine Dicke von 0,05 mm gefundenen Werthen gestattete, andererseits doch etwas Neues brachte.

In der Aufstellung trat insofern eine Veränderung ein, als nun der Absorptionsbetrag des Wassers gegen die freie Strahlung untersucht, also eine so günstige Anordnung, wie sie bei der Untersuchung der fluorescirenden Substanzen zur Elimination der selectiven Reflexion möglich war, aufgegeben werden musste.

Es wurde daher zunächst eine Quarzplatte von 2 mm Dicke gegen die freie Strahlung untersucht, wobei sich ein bestimmter, nicht zu kleiner Absorptionsbetrag zeigte, der an allen Stellen des Spectrums der nämliche war und zugleich die Werthe für die Reflexion an der Grenze Luft—Quarz und Quarz—Luft enthielt. Eine selective Reflexion zeigte sich an

1) W. H. Julius, Verhandl. d. Kongl. Acad. d. Wetenschaffen (Amsterdam) 1. Set. Del. I. Nr. 1. 1892.

2) Auf phosphorographische Methode hat Becquerel das Wasserspectrum untersucht (Ann. de chim. et phys. 30. p. 1. 1883), nachdem Abney und Festing dasselbe bereits 2 Jahre früher photographirt hatten (Phil. Trans. 172. p. 887. 1881).

keiner Stelle. Die Reflexionsbeträge an den Grenzen Quarz—Wasser und Wasser—Quarz durften wegen ihrer Geringfügigkeit unbedenklich vernachlässigt werden.

Der Correctionswerth, welcher von den in den folgenden Tabellen enthaltenen Absorptionswerthen zu subtrahiren ist, betrug 13 Proc.

Um locale Störungen möglichst zu vermeiden, wurden diese und die noch folgenden Messungen während der Nacht ausgeführt.

Tabelle IX.

$\delta$	$a$	$b$	Abs.	$ \epsilon $	$n$	$\lambda$	Bemerkungen
41°	8	7	12	2	1,5432	0,615	
55'	13	11	15	1	1,5423	0,638	
50	17	15	12	0	1,5413	0,675	
40	29,5	26,3	11	3	1,5395	0,751	
30	36	30	16	0	1,5376	0,832	
20	68	60,5	11	1	1,5357	0,942	(*)
15	78	69	12	0	1,5348	1,009	
10	84	74	12	0	1,5339	1,072	
5	67,5	59	13	0	1,5329	1,140	(*)
40	67,5	58	14	0	1,5320	1,212	
55	68	56,5	17	1	1,5311	1,296	
50	60	55	42	0	1,5301	1,372	
	67,3	25	63	0	1,5298	1,411	(*)
45	66,5	20	70	0	1,5292	1,450	
	65	20	69	0	1,5288	1,481	
40	61,8	26	58	1	1,5283	1,511	
35	56	33,5	40	1	1,5274	1,572	
30	50	33,4	33	1	1,5264	1,632	
25	45	29,3	35	0	1,5255	1,691	
20	41	24	41	0	1,5245	1,755	
	47	24	49	0	1,5241	1,787	
15	43,5	18	59	0	1,5236	1,819	
	40,5	13	68	0	1,5281	1,853	
10	39	5	87	0	1,5226	1,886	
	38	2,8	93	1	1,5222	1,918	
5	36,5	1,7	95	0	1,5217	1,949	
	35	1,7	95	0	1,5213	1,969	
39	32,5	2,2	93	0	1,5208	1,989	
	33	5,3	84	1	1,5198	2,040	
50	38	10	74	0	1,5189	2,080	(*)
45	84	11	68	0	1,5179	2,110	
40	27,5	9	67	0	1,5169	2,150	
35	25	7	72	0	1,5160	2,190	
30	23,5	4,5	81	2	1,5151	2,255	
25	22	2	91	0	1,5141	2,322	
20	19,7	1	95	?	1,5131	2,387	
15	18	0,5	97	0	1,5122	2,450	

$\delta$	$a$	$b$	Abs.	$\epsilon$	$n$	$\lambda$	Bemerkungen
10°	16	0	100	—	1,5118	2,513	
5	13	0	100	—	1,5103	2,575	
38°	14	0	100	—	1,5093	2,625	
55	10	0	100	—	1,5084	2,666	

Wie man sich durch Vergleich leicht überzeugen kann, decken sich die Ausschlagminima der Eosinreihe mit den Absorptionsmaxima der Wasserreihe absolut. Es dürfte mit hin bewiesen sein, dass die Störungen allein vom Lösungsmittel herrührten.

Ebenfalls eine vortreffliche Uebereinstimmung ergibt sich mit den Angaben des Hrn. Aschkinass, dessen charakteristische Absorptionscurve für Wasser ( $d=0,05$  mm) der meinigen ausserordentlich ähnelt. Dass sie etwas niedriger als die hier gegebene erscheint, erklärt sich hinlänglich aus der verschiedenen Dicke der untersuchten Schicht (Taf. III Fig. 2).

Hr. Aschkinass gibt die ersten beiden Absorptionsmaxima zu  $\lambda = 1,05 \mu$  (breitere Bande) und  $1,94 \mu$  (schmälere Bande) an, was sich mit meinen Werthen zu  $\lambda = 1,45 \mu$  und  $1,94 \mu$  sehr gut verträgt. Nicht so gute Uebereinstimmung lässt sich mit den Messungen des Hrn. Paschen herstellen, welcher die Lage der Maxima zu  $\lambda = 1,513 \mu$  und  $2,055 \mu$  angiebt.

Um die Zwischenmessung am Wasser nach der praktischen Seite zu verwerthen, beschloss ich im Anschluss eine concentrirte Alaunlösung in gleicher Schichtdicke zu untersuchen.

Man ist noch vielfach der Ansicht, eine Alaunlösung gäbe als Kühlung in Projectionsapparaten, Mikroskopen etc. bessere Resultate als reines Wasser.

Diese Ansicht ist bereits widerlegt worden. Da meines Wissens jedoch eine spectrale Messung der Durchstrahlungsbeträge für Alaunlösung noch nicht vorliegt, so lasse ich hier die Tabelle folgen.<sup>1)</sup>

Die Lösung war bei 20° C. concentrirt.

1) Allerdings sind bereits von Nichols Kaliumalaunlösung und Natriumalaunlösung mit einer Thermosäule spectral untersucht worden. Er gelangte indess nur bis zur Wellenlänge  $\lambda = 1,4 \mu$ , ohne eine Veränderung der Diathermans zu bemerken. Weiteres Vordringen um  $0,05 \mu$  hätte ihn die erste Absorptionsbande finden lassen (Phys. Rev. 1, p. 1. 1892).

Tabelle X.

$\delta$	$a$	$b$	Abs.	$s$	$n$	$\lambda$	Bemerkungen
41°	6	5,2	12	0	1,5432	0,615	
50'	12	10,2	15	0	1,5413	0,675	
40	24	21	12	0	1,5395	0,751	
30	31	28	10	0	1,5376	0,832	
20	45,5	39	14	1	1,5357	0,942	
10	52	45,5	12	1	1,5339	1,072	
40	55,5	47	15	1	1,5320	1,212	
55	64	53	17	0	1,5311	1,296	
50	64	37,5	41	1	1,5301	1,372	
	57,5	22	62	1	1,5298	1,411	
45	61	18	70	1	1,5292	1,450	(*)
	63,5	20	69	1	1,5288	1,481	(*)
40	62	26	58	0	1,5283	1,511	
35	59	33	44	0	1,5274	1,572	
30	53	33,5	37	1	1,5264	1,632	
25	48,5	29	40	1	1,5255	1,691	
20	42,5	22	48	1	1,5245	1,755	
	43,5	21,8	50	0	1,5241	1,787	
15	41	17	59	0	1,5236	1,819	
	39,7	11	72	1	1,5281	1,853	
10	37	4	89	0	1,5226	1,886	
	35,5	2,4	93	1	1,5222	1,918	
5	32	1,4	96	0	1,5217	1,949	
	31	1,4	95	0	1,5213	1,969	
39	30,5	2,5	92	2	1,5208	1,989	
	28	4	86	1	1,5198	2,040	
50	30,5	7,7	75	1	1,5189	2,080	(*)
45	29,1	8,2	72	1	1,5179	2,110	
40	24	7,4	69	0	1,5169	2,150	
35	23	6	74	0	1,5160	2,190	
30	22,5	4	82	1	1,5151	2,255	
25	21	2,6	88	2	1,5141	2,322	
20	18,3	1	95	?	1,5131	2,387	
15	17	?	100?	?	1,5122	2,450	
10	15,5	—	100	—	1,5113	2,513	
5	12	—	100	—	1,5103	2,575	

Ein Commentar zu dieser Reihe ist überflüssig. Die Absorptionskurve ist mit der des Wassers völlig identisch (Taf. III Fig. 2), mithin sind nicht nur die Durchstrahlungsbeträge beider Flüssigkeiten überhaupt, sondern auch die spectralen Vertheilungen derselben einander gleich. Man könnte sagen, dass für grössere Wellenlängen die Uebereinstimmung nicht fortzubestehen brauchte. Das ist möglich, obwohl unwahrscheinlich und kommt zudem praktisch nicht in Betracht, da Apparate, welche mit Kühlungen ausgerüstet

sind, Glaslinsen besitzen, welche grössere Wärmewellen absorbiren.

Interessant wäre aber die Untersuchung einer festen Alaunplatte gleicher Dicke gewesen, von der eine andere Absorptionsfähigkeit vorauszusetzen war. Es ist mir indess nicht gelungen, trotz vieler Bemühungen, eine Alaunplatte von 0,5 mm Stärke zu erhalten, da auch Steeg & Reuter sich ausser Stande erklärten, eine Platte so dünn abzuschleifen, ohne das spröde Material zu zerbrechen.

Sollte es mir dennoch gelingen, eine Platte von den vorausgesetzten Dimensionen zu erhalten, so werde ich diese Messung nachholen.

#### Absorptionsspectra von Oelen.

##### Aetherische Oele.

Die ätherischen Oele zeigen wenig Uebereinstimmung in ihrer Zusammensetzung; zudem wird ihre Untersuchung durch den Umstand sehr erschwert, dass sie meist noch Gemenge von verschiedenen Oelen sind, deren Trennung schwierig ist.

Da mir eine Sammlung ätherischer Oele aus der Fabrik von H. König (Leipzig) zur Verfügung stand, welche sehr rein dargestellt waren, lag für mich die Veranlassung nahe, ihre Wärmeabsorption zu prüfen.

Es wurden zunächst nur solche ätherische Oele untersucht, welche lediglich aus Kohlenstoff und Wasserstoff bestehen, und nach ihren charakteristischen Vertretern Terpene oder Camphene genannt werden. Sie werden meist aus dem Holze oder den Beeren der Coniferen gewonnen und bilden eine Gruppe, deren Glieder nach der Formel  $C_5H_8$  oder  $C_{10}H_{16}$  zusammengesetzt sind. Sie bilden, auf Papier gebracht, einen Fettfleck, welcher jedoch wieder aufrocknet und verschwindet, ein Zeichen, dass man es mit einem reinen, noch unverharzten ätherischen Oele zu thun hat. Sie dürfen ebenso zwischen die Fingerspitzen gebracht und verrieben nicht im Geringsten kleben.

Eine zweite Gruppe ätherischer Oele, welche gleichfalls untersucht wurde, besteht ausser Kohlenstoff und Wasserstoff auch noch aus Sauerstoff. Es sind in der Hauptsache Oele aus

dem Körper der Labiaten, welche dieselben äusseren Merkmale wie die sauerstofffreien aufweisen.

Von jeder Gruppe standen mehrere Vertreter zur Verfügung. Einzelne Oele waren sogar in mehreren Sorten vorhanden und von der Fabrik durch Nummerirung unterschieden.

Ich wählte zu den Versuchen die klarsten und frischesten aus.

Verfahren wurde ebenso wie bei der Untersuchung des Wassers, d. h. die Oele wurden zwischen Quarzplatten gebracht und gegen die freie Strahlung untersucht. Es ist also auch hier die Correctur — 13 Proc. an den Absorptionswerthen der Tabellen anzubringen.

Da die Benutzung des Sauerstoffgebläses sich wegen des hohen Verbrauches an Sauerstoff sehr kostspielig stellte, so versuchte ich als neue Wärmequelle eine modifizirte Křižikbogenlampe von 15—20 Amp. Stromstärke anzuwenden. Sie brannte jedoch nicht constant genug, um zu anderen als vorbereitenden und orientirenden Messungen Verwendung zu finden. Ich halte indess einen passend construirten Handregulator, der unter genauer Beobachtung eines empfindlichen Ampèremeters verständig bedient wird, für durchaus zweckmässig. Leider fehlte mir die Zeit, eine solche Construction zur Ausführung zu bringen.

a) Sauerstofffreie ätherische Oele.

1. Raffiniertes französisches Terpentinöl.

$$d = 0,75 \text{ mm.}$$

Das Oel war vollkommen wasserklar und zeigte zu Anfang keine Absorption. Es mögen daher die Angaben der Werthe von 10 zu 10 Minuten bis zur Wellenlänge  $\lambda = 1,2 \mu$  zur Orientirung genügen.

Die Absorption, im Anfange sehr gering und zweifelhaft, wird stärker bei der Wellenlänge  $1,36 \mu$  und steigt dann rasch, um bei  $\lambda = 1,69 \mu$  ihr erstes Maximum zu erreichen. Darauf sinkt die Absorptionscurve (Taf. III Fig. 3) wieder herab (jedoch nicht mehr bis zum Anfangsniveau) und steigt dann bei  $\lambda = 2,1 \mu$  wiederum sehr steil an bis zur Wellenlänge  $2,255 \mu$ , wo sie culminirt. Darauf folgt eine langsam stetige Abnahme.

Tabelle XI.

$\delta$	$a$	$b$	Abs.	$\epsilon$	$n$	$\lambda$	Bemerkungen
41°	5	4,5	10	10	1,5432	0,615	
50'	15,5	14,5	7	1	1,5413	0,675	
40	27,5	25	9	2	1,5395	0,751	
30	50,5	44,5	12	0	1,5376	0,832	
20	74	67,5	9	1	1,5357	0,942	
10	84,7	72,7	14	4	1,5339	1,072	
40°	87,7	72	17	2	1,5320	1,212	
	96	86	10 <sup>1)</sup>	2			
55	90	80,5	11	1	1,5311	1,296	
50	87,3	76,8	13	1	1,5301	1,372	
45	87,5	75,5	14	1	1,5292	1,450	
40	62	55,7	10	0	1,5283	1,511	
35	86,5	76,5	12	2	1,5274	1,572	(*)
30	76,5	57	25	0	1,5264	1,632	
	71	44,5	37	0	1,5260	1,662	
25	64,5	38	41	0	1,5255	1,691	
	56	35,5	37	1	1,5250	1,723	
20	47,5	32	33	2	1,5245	1,755	
15	34	26,5	22	2	1,5236	1,819	
10	35,5	26,2	21	1	1,5226	1,886	
5	29,5	23	22	1	1,5217	1,949	
39	45	35,7	21	1	1,5203	1,989	(*)
55	40	31,5	21	1	1,5198	2,040	
50	37,5	28,5	24	0	1,5189	2,080	
45	33	23,8	28	1	1,5179	2,110	
	28	18,5	34	2	1,5174	2,130	
40	38	18	53	0	1,5169	2,150	(*)
	41,3	14,2	66	0	1,5165	2,170	(*)
35	37,2	7,9	79	1	1,5160	2,190	
30	33,2	5,7	83	1	1,5151	2,255	
25	30,5	7,8	74	0	1,5141	2,322	
20	25,8	7	73	0	1,5131	2,387	
15	22	6	73	0	1,5122	2,450	
10	20,5	6	71	0	1,5113	2,513	
5	14	4	71	0	1,5103	2,575	
38	16	5,8	65	1	1,5093	2,625	(*)
55	11	4,1	68	1	1,5084	2,666	
50	7	3	57	?	1,5074	2,708	

Die äusserst charakteristische Curve behielt bei mehrfach wiederholten Messungen stets gleiche Form.

Will man die durch die Quarzplatten absorbierte Strahlung in Anrechnung bringen, so ändert man dadurch an der Gestalt der Curve nichts, sie sinkt nur auf ein tieferes Niveau. Es ist eine solche Correctur an derselben nicht vorgenommen

1) Die Zahl stammt aus einer späteren Messung.

worden, weil sich dann zu Anfang geringe negative Ordinatenbeträge gezeigt hätten, welche natürlich auf Messungsfehlern beruhen.

2. *Oleum juniperi e baccis.*

Wachholderöl.

$d = 0,45$  mm.

Die zur Untersuchung vorliegende Oelprobe erwies sich als in geringem Maasse verharzt.

Dem Zustande der Verharzung gehen bei längerer Aufbewahrung alle ätherischen Oele entgegen, indem sie Sauerstoff aus der Luft aufnehmen und einen Theil davon in Ozon umwandeln. Sie nähern sich aber dabei durchaus nicht der Zusammensetzung der sauerstoffhaltigen ätherischen Oele, es bildet sich vielmehr bei diesem Vorgang ein neuer Körper, das Harz.

Es war für mich von Interesse zu erfahren, ob eine geringe Verharzung eines sauerstofffreien Oeles auf die Absorption von Einfluss sein würde.

Das Oel war aus den Beeren des Wachholders gewonnen und von der Fabrik mit der Marke I versehen. Es zeigte eine lichte Bernsteinfarbe.

Tabelle XII.

$\delta$	$a$	$b$	Abs.	$ \epsilon $	$n$	$\lambda$	Bemerkungen
40°50'	32,7	27	17	5	1,5413	0,675	
45	42	34	19	2	1,5404	0,712	
40	52,5	46	12	1	1,5395	0,751	
35	56	54,5	2	2	1,5385	0,792	
30	77	72	6	2	1,5376	0,832	(*)
25	98,3	89	9	4	1,5367	0,883	
20	96	87	9	2	1,5357	0,942	(*)
15	108	99,3	8	1	1,5348	1,009	
10	75,5	69,3	8	4	1,5338	1,072	
5	91,8	81,8	11	4	1,5323	1,140	(*)
40	60	58	12	10	1,5320	1,212	(*)
55	66	58,7	11	5	1,5311	1,296	
50	84,3	74	12	1	1,5301	1,372	
45	84,5	73,5	13	0	1,5292	1,450	
40	79,3	70	12	2	1,5283	1,511	
35	75,5	65,5	13	0	1,5274	1,572	
30	69	58	23	0	1,5264	1,632	
			86	62	1,5260	1,662	
25	61	43	29	4	1,5255	1,691	
			78,5	58	1,5250	1,723	

1) Diese Werthe sind aus einer späteren Messung hier eingesetzt.

$\delta$	$a$	$b$	Abs.	$ \varepsilon $	$n$	$\lambda$	Bemerkungen
20°	73	58,3	20	2	1,5245	1,755	
15	64	54	16	0	1,5236	1,819	
10	58,5	47,5	19	0	1,5226	1,886	
5	45,5	35	23	2	1,5217	1,949	
39	43	33	23	0	1,5208	1,989	
55	36	25	30	0	1,5198	2,040	
50	30	22	27	0	1,5189	2,080	
45	27,5	17,5	36	0	1,5179	2,110	
40	27	13	52	0	1,5169	2,150	
35	24	5,5	77	0	1,5160	2,190	
30	25,5	7,5	71	0	1,5151	2,255	(*)
25	21,5	7	77	1	1,5141	2,322	
20	19,5	6	69	2	1,5131	2,387	
15	18,5	6,5	65	2	1,5122	2,450	
10	14	4	64	0	1,5113	2,513	
5	13	4	69	0	1,5103	2,575	
38	20	9	55	2	1,5093	2,628	(*)
55	16	7	56	0	1,5084	2,666	
50	6,3	3,2	49	?	1,5074	2,708	
45	4	?	?	?			

Der Verlauf der Absorptionskurve (Taf. III Fig. 5a) ist identisch mit der des Terpentinöls und von dem Einfluss der leichten Verharzung ist nichts zu bemerken. Um jedoch ganz sicher zu gehen und zugleich, um die Zuverlässigkeit meines Bolometers zu prüfen, liess ich dieser Messung noch eine zweite bei grösserer Schichtdicke folgen.

### Oleum juniperi e baccis.

$d = 0,9$  mm.

Tabelle XIII.

$\delta$	$a$	$b$	Abs.	$ \varepsilon $	$n$	$\lambda$	Bemerkungen
41°	8	7	12	0	1,5432	0,615	
55'	15	14	7	0	1,5423	0,638	
50	23	21	9	3	1,5413	0,675	
45	31	27,5	11	2	1,5404	0,712	
40	45	40,5	10	1	1,5395	0,751	
35	63	57	9	0	1,5385	0,792	
30	78	73	6	0	1,5376	0,832	
25	76	67,8	11	2	1,5367	0,883	
20	64,7	58,3	10	4	1,5357	0,942	(*)
15	81	77,5	4	1	1,5348	1,009	
10	93,5	85	9	1	1,5339	1,072	
5	99,5	85,5	14	2	1,5329	1,140	
40	106,5	97	9	3	1,5320	1,212	
55	106,5	98	8	0	1,5311	1,296	
50	70,5	60,5	14	0	1,5301	1,372	(*)

$\delta$	$a$	$b$	Abs.	$\varepsilon$	$n$	$\lambda$	Bemerkungen
45'	87,3	72,3	17	4	1,5292	1,450	
40	79	70	11	1	1,5283	1,511	
35	76,7	64,3	16	1	1,5274	1,572	
30	67	45	33	0	1,5264	1,632	
	68,5	34,5	46	0	1,5260	1,662	
25	59,5	30,5	49	0	1,5255	1,691	
	70,5	41	42	0	1,5250	1,723	(*)
20	66	44	43	0	1,5245	1,755	
15	74,3	52	30	1	1,5236	1,819	(*)
10	69	47,5	31	1	1,5226	1,886	
5	68	45	34	0	1,5217	1,949	
39°	59,5	39	34	1	1,5208	1,980	
55	52,5	30	43	1	1,5198	2,040	
50	48	24	50	0	1,5189	2,080	
45	46,3	21,7	53	2	1,5179	2,110	
40	42,3	10,5	75	0	1,5169	2,150	
	40	9	78	0	1,5165	2,170	
35	37,5	3,5	91	0	1,5160	2,190	
	39	4	90	0	1,5156	2,223	(*)
30	36	4	89	0	1,5151	2,255	
25	35,3	6	88	0	1,5141	2,322	
20	30	5	83	0	1,5131	2,387	
15	27	5	81	0	1,5122	2,450	
10	24,3	4	84	0	1,5113	2,513	
5	19	3	84	1	1,5103	2,575	
38	18	4	78	1	1,5093	2,625	
55	12,7	3	77	0	1,5084	2,666	
50	8,2	3,5	57	2	1,5074	2,708	

Diese wie die vorangehende Messungsreihe stimmen in ihren Anfangswerten nahezu überein, bez. schwanken diese um denselben Mittelwerth. Man wird daher nicht fehl gehen, wenn man dem Wachholderöl bis zur Wellenlänge  $1,55 \mu$  eine nennenswerthe Absorption abspricht und die Curve als gerade sanft ansteigende Linie darstellt. Von  $\lambda = 1,55 \mu$  an erhebt sie sich über die zur Schichtdicke 0,45 mm gehörige Curve, indem sie überall ihre Gestalt nachahmt (Taf. III Fig. 5b). Die Curven berühren oder schneiden sich durchaus nicht und geben einen guten Beweis für die Empfindlichkeit und Zuverlässigkeit des Bolometers.

b) Sauerstoffhaltige ätherische Oele.

1. *Oleum rosmarinii.*

$d = 0,75$  mm.

Vom Rosmarinöl lagen zwei Sorten vor, die eine aus französischen, die andere aus italienischen Pflanzen hergestellt. Beide gelangten in derselben Schichtdicke zur Untersuchung.

Tabelle XIV.

a) Oleum rosm. italie.

$\delta$	$\alpha$	$b$	Abs.	$\epsilon$	Bemerkungen	$\lambda$	$n$	$\alpha$	$b$	Abs.	$ \epsilon $	Bemerkungen
41°	12	10,5	12	4		0,615	1,5432	17,3	14,7	15	2	
35'	15	14,5	3	3		0,638	1,5423	26,5	23	15	0,5	
50	19,3	17,6	9	4		0,675	1,5413	40	38	5	0	
45	18,5	17	8	2	{Aenderung in der Brennerstellung	0,712	1,5404	56,5	50	11	0,5	
40	50,3	44	12	3		0,751	1,5395	77	70,5	8	0	
35	57	47	17	0		0,792	1,5385	97,5	89,5	8	0	
30	66	61	8	1		0,832	1,5376	81,3	74,3	9	1	
25	73	65,7	10	4		0,883	1,5367	91,3	81,7	11	1	
20	78	70,3	6	6		0,942	1,5357	97,3	90,7	7	1	
15	81	72	11	1		1,009	1,5348	100,5	89	11	0	
10	81,3	74,3	9	2		1,072	1,5339	108	96	11	1	
5	99,5	87,5	12	0		1,140	1,5320	102	90	12	0	
40	103,5	90,5	12	0		1,212	1,5329	97,5	89	9	0	
55	103,5	91,5	12	0		1,296	1,5311	92,5	84	9	0	
50	93	82	12	0		1,372	1,5301	81,5	71	13	2	
45	92,5	78,5	14	1		1,450	1,5292	75	65,5	13	0	
40	88	76	14	1		1,511	1,5283	70,5	62	12	0	
35	83	72	13	0		1,572	1,5274	62,5	55	12	0	

b) Oleum rosm. gallie.

$\delta$	$\alpha$	$b$	Abs.	$\epsilon$	Bemerkungen	$\lambda$	$n$	$a$	$b$	Abs.	$\epsilon$	Bemerkungen
						30'	25	20	15	10	5	39
30'	73	60	13	0		1,632	1,5264	56,5	43	24	0	
25	66	38,5	42	0		1,691	1,5255	50,5	32	32	0	
20	59	42	29	0		1,755	1,5245	44,7	32,3	31	2	
15	49,7	36,7	26	2		1,819	1,5236	43	32,5	24	0	
10	44,5	33	26	0		1,886	1,5226	53	38,5	27	0	(*)
5	41,5	32	23	0		1,949	1,5217	48,5	36,5	26	0	
39	44,5	33	26	1	(*)	1,989	1,5208	48,5	35,5	27	0	
55	39	28	28	1		2,040	1,5198	55	40	27	0	
50	37	25,5	31	1		2,080	1,5189	45,5	30	33	2	
45	34	23	32	2		2,110	1,5179	38,5	25	35	0	
40	27	11,5	57	1		2,150	1,5169	32,3	14	57	0	
35	26,5	4,2	84	2		2,190	1,5160	34	6,5	81	2	
30	24,5	4	84	1		2,255	1,5151	29,5	6	80	0	
25	26,5	5	81	1	(*)	2,322	1,5141	27	5,5	80	1	
20	22,5	4	82	1		2,387	1,5131	28,5	5,5	81	2	
15	19,5	4,7	76	1		2,490	1,5122	24,5	5,5	78	1	
10	16,5	4	76	2		2,513	1,5113	19,7	7	64	3	
5	18	4,5	75	3	(*)	2,575	1,5103	21	5,7	73	4	
38	13	4	69	3		2,625	1,5093	17,5	5,5	69	3	
55	12	4	67	2		2,666	1,5084	16,5	5,5	67	2	
50	6,5	3	54	2		2,708	1,5074	8,5	2,5	71	3	

Ich durfte gespannt sein, inwiefern sich der Gehalt an Sauerstoff bemerklich machen würde. Er konnte die an den sauerstofffreien Oelen beobachteten Banden verstärken oderschwächen, deren Lage verändern oder endlich neue Banden hervorrufen.

Die Absorptionscurven beider Oele stimmen nicht völlig überein (Taf. III Fig. 6). Bei Oleum rosm. gallic. zeigt sich die erste Bande schwächer und breiter. Dieses Resultat stammt aus mehreren Versuchen und die Differenz beider Curven ist an dieser Stelle so gross, dass ich sie nicht auf Kosten von Messungsfehlern zu setzen wage. Von Bedeutung ist, dass die Curve mit der der sauerstofffreien Oele gleich läuft und dass der Sauerstoffgehalt des Rosmarinöls sie durchaus nicht verändert hat. Eine geringe Abnahme der Maximalwerthe erwies sich als Folge einer Aenderung in der Schichtendicke. Die weiterhin untersuchten sauerstoffhaltigen Oele zeigen diese Erscheinung nicht mehr.

### 2. Oleum la vendulæ.

$d = 0,75$  mm.

Das Lavendelöl war in drei verschiedenen Sorten vorhanden; zur Untersuchung gelangte die hellste.

Tabelle XV.

$\delta$	$a$	$b$	Abs.	$s$	$n$	$\lambda$	Bemerkungen
41°	16,7	14,6	12	4	1,5432	0,615	
55°	27	19,5	23		1,5423	0,638	
50	28,7	24,5	10	2	1,5418	0,675	
45	34,7	30,8	12	3	1,5404	0,712	
40	52,5	46,5	11	0	1,5395	0,751	
35	68	61,5	9	0	1,5385	0,792	
30	87	78	10	1	1,5376	0,832	
25	81,7	74,3	9	2	1,5367	0,883	
20	89	76,5	14	1	1,5357	0,942	(*)
15	79	72,3	8	2	1,5348	1,009	
10	72	66,5	8	0	1,5339	1,072	
5	73	64	12	1	1,5329	1,140	
40	84,3	75,3	11	3	1,5320	1,212	(*)
55	77,3	65,5	15	1	1,5311	1,296	
50	73,7	62	16	1	1,5301	1,372	
45	75	62,5	17	0	1,5292	1,450	
40	72,5	63,5	12	0	1,5283	1,511	
35	68	57,5	16	0	1,5274	1,572	
30	71,3	55,7	22	2	1,5264	1,632	(*)
	68,7	44,3	35	2	1,5260	1,661	
25	74,5	45,5	39	0	1,5255	1,691	(*)
	73	45,7	37	3	1,5250	1,723	
20	64,5	47,5	26	2	1,5245	1,755	

$\delta$	$a$	$b$	Abs.	$ \epsilon $	$n$	$\lambda$	Bemerkungen
15'	60,3	48	20	1	1,5236	1,819	
10	57,3	45,3	21	3	1,5226	1,886	
5	55,5	41	26	1	1,5217	1,941	
39°	58	45,5	22	0	1,5208	1,989	(*)
55	51,7	34,7	33	1	1,5198	2,040	
50	44	28	36	0	1,5189	2,080	
45	39	24,5	37	0	1,5179	2,110	
	35	21,5	39	0	1,5174	2,130	
40	34	14	59	0	1,5169	2,150	
	31	8,5	73	1	1,5165	2,170	
35	39	7,7	80	2	1,5160	2,190	
30	37	6,7	82	1	1,5151	2,255	
25	32,5	8	75	1	1,5141	2,322	
20	29,7	7,5	75	1	1,5131	2,387	
15	25,3	6,8	73	2	1,5122	2,450	
10	21	7,5	64	1	1,5113	2,513	
5	18	6,7	63	2	1,5103	2,575	
38	15	5,2	65	2	1,5093	2,625	
55	14,5	7	52	1	1,5084	2,666	
50	8	8,5	41	5	1,5074	3,708	

Die Messung am Lavendelöl bestätigt das oben Gesagte. Auch hier zeigt sich von einem Einfluss des Sauerstoffs nichts. Die Curve hat wiederum an derselben Stelle den kleinen vorgelagerten Berg mit der darauf folgenden äusserst charakteristischen hohen und steilen Klippe.

### 3. Oleum sassafras verum.

$d = 0,75$  mm.

Das kostbare Oel war trotz langer Aufbewahrung noch in bestem Zustande und gab, auf einem heissen Platinblech verdunstet, nicht den geringsten Rückstand. Im Gegensatz zu den bisher untersuchten Vertretern dieser Gruppe zeigte es eine tiefbraune Farbe.

Tabelle XVI.

$\delta$	$a$	$b$	Abs.	$ \epsilon $	$n$	$\lambda$	Bemerkungen
41°	10,2	8,2	20	3	1,5432	0,615	
55'	15	11,5	23	3	1,5423	0,638	
50	23	19,5	15	2	1,5413	0,675	
45	32	29,5	8	1	1,5404	0,712	
40	29	27,4	5	5	1,5395	0,715	(*)
35	37,5	35	7	2	1,5385	0,792	
30	54	49	9	2	1,5376	0,832	
25	61,6	57	7	4	1,5367	0,883	

$\delta$	$a$	$b$	Abs.	$ \epsilon $	$n$	$\lambda$	Bemerkungen
20'	72	62,5	13	1	1,5357	0,942	
15	62,5	57	9	0	1,5348	1,009	(*)
10	71	63	11	0	1,5339	1,072	
5	63,7	59,3	7	1	1,5329	1,140	
40°	83	76	8	0	1,5320	1,212	(*)
55	79	74	6	0	1,5311	1,296	
50	73,5	67,5	8	0	1,5301	1,372	
45	66,5	62,5	6	1	1,5292	1,450	
40	65,7	59	10	0	1,5283	1,511	
35	59	51,5	13	1	1,5274	1,572	
30	67,5	47,5	30	1	1,5264	1,632	(*)
	59	39,5	33	0	1,5260	1,661	
25	63,5	44	31	0	1,5255	1,691	
	71	53	25	0	1,5250	1,723	(*)
20	68	51,5	24	0	1,5245	1,755	
15	57	47,2	17	1	1,5236	1,819	
10	53,2	45	13	0	1,5226	1,886	
5	52	43,5	16	1	1,5217	1,949	
39	45	35,3	21	2	1,5208	1,989	
55	43,5	33,5	23	2	1,5198	2,040	
50	49	29,5	40	1	1,5189	2,080	(*)
45	42,7	23	46	2	1,5179	2,110	
40	41	13,7	67	0	1,5169	2,150	
35	39	9,5	76	0	1,5160	2,190	
30	44	10,5	76	1	1,5151	2,255	(*)
25	39	9,5	76	1	1,5141	2,322	
20	35,5	10	72	1	1,5131	2,387	
15	30,5	9	70	1	1,5122	2,450	
15	28,5	8	72	1	1,5113	2,513	
5	20	5,2	74	1	1,5103	2,575	
38	17	7	59	0	1,5093	2,625	
55	16,5	7,5	55	1	1,5084	2,666	
50	8,5	4,2	51	2	1,5074	2,708	

Die Messung am Sassafrasöl bestätigt die am Lavendel- und Rosmarinöl gemachten Beobachtungen. Die Absorptionskurve verläuft in gleichem Sinne (Taf. III Fig. 4).

Allerdings zeigt sich eine ganz geringe Verschiebung des ersten Absorptionsmaximums den grösseren Wellenlängen zu, nämlich um etwa  $0,03 \mu$ . Einen Einfluss des Sauerstoffgehaltes vermag ich indess hierin nicht zu erblicken, da sowohl das Rosmarinöl wie das Lavendelöl keine Spuren einer Verschiebung erkennen lassen.

Auch die zweite Absorptionsbande weist zwar keine Verschiebung des Maximums auf, zeigt aber eine geringere Verbreiterung nach der Seite grösserer Schwingungszahlen. Auch

dieser Betrag ist sehr gering und mag der Vollständigkeit halber erwähnt sein, ohne dass ich ihm irgend eine Bedeutung zusprechen möchte. Man stelle sich nur die Curve so auf einen getönten Streifen projicirt vor, dass dessen Schattirung um so dunkler ausfällt, je stärker die Absorption ist. Es kommt dann durch Hell und Dunkel ein Bild des Wärmespectrums zu Stande, wie es ein Auge empfinden würde, das für träge Aetherschwingungen empfänglich wäre.

Man wird dann erkennen, dass die Verschiebung eines Maximums um  $0,03 \mu$ , hervorgerufen durch einen Absorptionsbetrag, welcher sich auf Kosten des nachfolgenden Werthes um nur 2 Proc. vergrössert hat, gar nicht in die Erscheinung treten würde.

Die bei der Messung der ätherischen Oele gefundenen *Resultate* fasse ich in folgenden Sätzen zusammen:

*Bis zur Wellenlänge  $2,7 \mu$  zeigen alle von mir untersuchten ätherischen Oele zwei Maxima der Absorption, welche, miteinander durch einen Streifen geringer Absorption verbunden, immer die gleiche Lage aufweisen.* Während bis zur Wellenlänge  $1,55 \mu$  keine nennenswerthe Absorption stattfindet, zeigt sich von  $\lambda = 1,55 \mu$  an der Einfluss der ersten (schwächeren) Bande, welche bei  $\lambda = 1,69 \mu$  ihr Maximum erreicht und nach beiden Seiten nahezu gleichmässig an Intensität verliert. Die zweite (intensivere) Bande ist bedeutend breiter und gelangt schnell an Kraft zunehmend, bei  $\lambda = 2,2 \mu$  zu einem Maximum, um dann bis zu  $\lambda = 2,7 \mu$  nur wenig an Stärke einzubüssen.

*Der Gehalt an Sauerstoff bringt keine bemerkbare Veränderung hervor.*

Auf die wenig zahlreichen Vertreter einer dritten Gruppe ätherischer Oele, welche ausser Kohlenstoff und Wasserstoff auch Schwefel enthalten, möchte ich noch hinweisen. Sie stammen aus dem Körper der Lauchgewächse und zeichnen sich durch ihre Schärfe aus. Es sind Verbindungen des Radicals Allyl ( $C_3H_5$ ) complicirter Natur. Als Beispiele mögen das Knoblauchöl (Schwefelallyl) und das ätherische Senföl [dem Rhodanallyl (Schwefelcyanallyl) ( $C_3H_5CNS$ ) iso-

mer] erwähnt sein. Ihre Untersuchung dürfte sich vielleicht lohnen.

Meine Bemühungen, das einzige feste ätherische Oel, den Campher, zu untersuchen, scheiterten völlig, da es mir nicht gelang, ihn in brauchbarer Plattenform zu erhalten oder herzustellen.

c) Fette Oele (Fette).

Olivenöl.

$d = 0,75$  mm.

Die Fette, obwohl der Hauptsache nach ebenfalls aus Kohlenstoff und Wasserstoff bestehend, zeigen in ihrer chemischen Zusammensetzung keine Aehnlichkeit mit den ätherischen Oelen. Sie werden aus dem Thierkörper (z. B. Leberthran, Knochenöl) oder auch aus Pflanzenteilen (z. B. Olivenöl, Mandelöl) hergestellt und hinterlassen, auf Papier gebracht, einen dauernden Fettfleck.

Von ihnen wählte ich zur Untersuchung das Olivenöl aus, welches ich mir in genügender Reinheit beschaffen konnte.

Tabelle XVII.

$\delta$	$a$	$b$	Abs.	$\epsilon$	$n$	$\lambda$	Bemerkungen
41°	9,5	7	23	7	1,5432	0,615	
50°	19	16	16	1	1,5413	0,675	
40	53	46	13	0	1,5395	0,751	(*)
30	68	59,5	12	1	1,5376	0,832	
25	83	74,5	10	1	1,5367	0,883	
20	92	81,5	11	0	1,5357	0,942	
15	88,5	78	12	2	1,5348	1,009	
10	97	89	8	0	1,5339	1,072	
5	81,5	72,5	11	1	1,5329	1,140	
40	82	71	13	1	1,5320	1,212	
55	81	72,5	11	1	1,5311	1,296	
50	74	65	11	0	1,5301	1,372	
45	71	63	11	0	1,5292	1,450	
40	66,5	60,5	9	1	1,5283	1,511	
35	68	61	10	0	1,5274	1,572	
30	63	54	14	0	1,5264	1,632	
25	58	38	34	2	1,5255	1,691	
20	50	34	32	0	1,5245	1,755	
15	57	43	25	1	1,5236	1,819	(*)
10	48	39,5	18	0	1,5226	1,886	
5	45	37	18	0	1,5217	1,949	

$\delta$	$a$	$b$	Abs.	$ e $	$n$	$\lambda$	Bemerkungen
39°	58	48	17	0	1,5208	1,989	(*)
55'	53,5	43	20	0	1,5198	2,040	
50	46	36	22	0	1,5189	2,080	
45	40	30	25	0	1,5179	2,110	
40	40	26,5	34	0	1,5169	2,150	
35	38,5	14	64	0	1,5160	2,190	
30	38,5	5	87	0	1,5151	2,255	
25	40	6,5	84	1	1,5141	2,322	(*)
20	36,3	6,6	82	1	1,5131	2,387	
15	32	6,8	79	1	1,5122	2,450	
10	30	10,5	65	2	1,5113	2,513	
5	24,5	9	63	1	1,5103	2,575	
38	19	8	58	0	1,5093	2,625	
55	17,5	7,7	56	1	1,5084	2,666	
50	10,3	5	51	1	1,5074	2,708	

Von dem Ergebniss dieser Messung war ich ausserordentlich überrascht. Ich hatte ein Absorptionsgebiet durchaus neuer Art erwartet und fand *eine Curve, welche sich von der der ätherischen Oele in nichts unterschied*. Anfangs war ich versucht, meinen Apparaten an der stereotypen Form der Curve, welche mir immer wieder begegnete, Schuld zu geben. Allein mit derselben Anordnung waren auch die Wasser- und Alaunlösungscurven gefunden und hatten neue und einwandfreie Resultate ergeben.

Nachdem ich mich von der Richtigkeit der gefundenen Werthe durch mehrfache Nachmessungen an den charakteristischen Stellen überzeugt hatte, durfte ich nur noch dem Gehalt an *Kohlenstoff* und *Wasserstoff* einen Anteil an der Absorption zusprechen und zwar immer denselben an den gleichen Stellen des Spectrums. Hierbei schien es *gleichgültig* zu sein, *in welchen Verhältnissen die beiden Elemente aneinander gebunden waren*.

Es lag mir daher daran, noch einen reinen Kohlenwasserstoff zu untersuchen. Ich wählte dazu das Petroleum, welches als ein Gemenge der Kohlenwasserstoffe zweier homologer Reihen, der Aethylenreihe  $C_nH_{2n}$  und der Aethanreihe  $C_nH_{2n+2}$ , besonders der Glieder mit höherem Kohlenstoffgehalt, aufzufassen ist.

Das zur Messung verwandte Petroleum war von Sauerstoff völlig befreit.

Tabelle XVIII.

$\delta$	$a$	$b$	Abs.	$ z $	$n$	$\lambda$	Bemerkungen
41°	9,5	8,8	7	5	1,5432	0,615	
50'	18	15,8	12	1	1,5413	0,675	
40	36,5	32	12	1	1,5395	0,751	
35	45,8	41	10	1	1,5385	0,792	
30	59	52,5	11	1	1,5376	0,832	
25	65	57,3	12	3	1,5367	0,883	
20	77,3	70	10	1	1,5357	0,942	
15	80	72	10	0	1,5348	1,009	
10	98,5	83	11	2	1,5339	1,072	
5	99	90,5	9	0	1,5329	1,140	
40	98,5	89	10	1	1,5320	1,212	
55	109	96	12	0	1,5311	1,296	
50	98,8	84	10	0	1,5301	1,372	
45	84,5	74	12	1	1,5292	1,450	
40	80,5	72	11	2	1,5283	1,511	
35	84	76	10	0	1,5274	1,572	(*)
30	74	66,5	10	1	1,5264	1,632	
25	64,5	54	16	1	1,5255	1,691	
20	61	37	39	0	1,5245	1,755	
15	64	48,5	32	0	1,5236	1,819	(*)
10	54	42,5	21	0	1,5226	1,886	
5	50	40	20	0	1,5217	1,949	
30	48,5	38	22	1	1,5208	1,989	
55	47	38,3	19	0	1,5198	2,040	
50	48	36	16	0	1,5189	2,080	
45	48,5	34,3	21	1	1,5179	2,110	
40	36	27	25	0	1,5169	2,150	
35	39	26,5	32	1	1,5160	2,190	(*)
30	37	16,5	55	1	1,5156	2,223	
30	35,5	7,5	79	1	1,5151	2,255	
25	34	5,4	84	2	1,5141	2,322	
20	35	6	83	1	1,5131	2,387	
15	30,5	6,5	79	1	1,5122	2,450	
10	27	7,8	71	4	1,5113	2,513	
5	22,5	8	65	5	1,5103	2,575	
38	17,8	7,5	57	4	1,5093	2,625	
55	14,5	5,6	61	1	1,5084	2,666	
50	11	6	46	12	1,5074	2,708	

Die Absorptionscurve des Petroleums<sup>1)</sup> erhebt die oben über den Einfluss des Kohlenstoffes und Wasserstoffes ausgesprochene Vermuthung fast zur Gewissheit. Denn, wenn man die Genauigkeitsgrenzen der Beobachtungsmethode in Rechnung zieht, ist eine bessere Coincidenz der Petroleumcurve mit den Oelwerthen wohl kaum zu erwarten.

1) Wie sich erst später herausstellte, sind bei dieser Reihe, durch eine Störung im Spectrometer, die Wellenlängen um  $0,05\mu$  zu gross angegeben. Die auf Taf. III gegebene Curve muss also um diesen geringen Betrag nach links verschoben gedacht werden.

Weitergehende Folgerungen auf Grund des vorliegenden, relativ noch geringen Materials zu ziehen, wäre gewagt. Man muss es der Folgezeit überlassen, mehr experimentelle Grundlagen zu schaffen, deren Festlegung die Arbeitskraft eines Einzelnen bei weitem übersteigt.

Wir dürfen annehmen, dass die absorbirten Wärmestrahlens, ebenso wie die absorbirten Lichtstrahlen, für eine Substanz charakteristisch sind und dass eine Beziehung besteht zwischen den Schwingungsperioden der Wärmestrahlens und den Bewegungen, welche die Theilchen des absorbirenden Mediums ausführen.

Meine Resultate scheinen darauf hinzudeuten, dass diese Bewegungsvorgänge *intermolecularer* und nicht *intramolecularer* Natur sind. Ob dabei an einen absoluten Synchronismus zu denken ist, lasse ich dahingestellt. Dagegen würde sprechen, dass nirgends eine scharf charakterisierte Absorptionsbande, eine isolirte Auslösung einer bestimmten Wellenlänge, festzulegen ist, wie wir sie im sichtbaren Spectrum in grösster Anzahl vorfinden. Ueberall zeigt sich eine starke Verwaschung, an welcher man der Unvollkommenheit des Bolometers keine Schuld geben darf. Ein eng und fest begrenztes Gebiet thermischer Dunkelheit würde zweifellos sein klares bolometrisches Abbild finden.

Meine Untersuchungen reichen bis zur Wellenlänge  $2,7\text{ }\mu$ , umfassen also das Gebiet von praktischer Bedeutung. Inwieweit ein ferneres Vordringen noch von wissenschaftlichem Interesse wäre, ist schwer zu sagen; jedenfalls war die Aussicht auf neue Resultate den enormen Kosten gegenüber, welche die Neuanschaffung von Linsen, Spiegeln und Prismen verursacht hätte, verschwindend gering.

---

Die vorliegende Arbeit wurde in der Zeit vom Mai 1895 bis Februar 1896 im Physikal. Institut der Universität München ausgeführt. Es ist für mich eine angenehme Pflicht, den Hrn. Professoren v. Lommel und Graetz, sowie Hrn. Dr. Fomm, welche meine Bemühungen jederzeit in ausgiebigster Weise durch Rath und That unterstützt haben, an dieser Stelle meinen verbindlichsten Dank auszusprechen.

---

2. *Ueber die Energievertheilung  
im Emissionsspectrum eines schwarzen Körpers;  
von Willy Wien.*

---

Während die Veränderung der Wärmestrahlung eines schwarzen Körpers und ihrer Vertheilung auf die einzelnen Wellenlängen mit der Temperatur sich auf Grund der electro-magnetischen Lichttheorie auf rein thermodynamischem Wege ohne Zuhilfenahme besonderer Hypothesen ableiten lässt, ist dies für die Energievertheilung selbst bisher nicht gelungen. Und doch liegt es in der Natur der Sache, dass durch die Eigenschaften der Strahlung selbst auch die Abhängigkeit der Intensität von der Wellenlänge vollkommen bestimmbar sein müsste, weil sie nur von der Temperatur, nicht aber von speciellen Eigenschaften einzelner Körper abhängt.

Die Strahlung eines schwarzen Körpers entspricht dem Zustande des Wärmegleichgewichts und infolge dessen einem Maximum der Entropie. Wäre z. B. irgend ein Vorgang bekannt, durch den eine Veränderung der Wellenlängen ohne Arbeitsaufwand und ohne Absorption in bekannter Weise im Sinne einer Zunahme der Entropie vorgenommen werden könnte, so würde sich die Energievertheilung im Spectrum eines schwarzen Körpers aus der Bedingung des Maximums der Entropie vollständig bestimmen. Es lässt sich zwar, wie ich in einer früheren Arbeit gezeigt habe, immer die Entropie der Strahlung von bekannter Intensität und Farbe angeben, aber es zeigen sich vorläufig keine physikalischen Processe, durch die eine Verwandlung der Farbe, wie die verlangte, in übersehbarer Weise vor sich geht. Es ist daher eine Bestimmung der Energievertheilung ohne Hypothesen nicht möglich.

Der Versuch, ein vollständiges Strahlungsgesetz auf gewisse Annahmen zu gründen, ist von E. v. Lommel<sup>1)</sup> und W. Michelson<sup>2)</sup> gemacht worden. Letzterer macht dabei folgende Voraussetzungen:

---

1) E. v. Lommel, Wied. Ann. 3. p. 251. 1877.

2) W. Michelson, Journ. de phys. (2) 6. 1887.

1. Das Maxwell'sche Gesetz der Vertheilung der Geschwindigkeiten unter einer grossen Anzahl von Molekülen ist auch für feste Körper gültig.

2. Die Schwingungsperiode  $\tau$ , die von einem Molekül erzeugt wird, hängt mit der fortschreitenden Geschwindigkeit  $v$  derselben durch die Gleichung

$$\tau = \frac{4 \varrho}{v}$$

zusammen, wo  $\varrho$  eine Constante bezeichnet. (Diese Annahme wird durch eine bestimmte Vorstellung über die Art der Erregung der Strahlung gewonnen.)

3. Die Intensität der von einem Molekül ausgesandten Strahlung ist der Anzahl der Moleküle von derselben Schwingungsperiode proportional, ferner einer unbestimmten Function der Temperatur und einer ebenfalls unbekannten Function der lebendigen Kraft, die dann durch eine weitere Annahme auf eine Potenz von  $v^2$  beschränkt wird.

Das Gesetz, welches Michelson aus diesen Annahmen erhält, ergiebt für die Wellenlänge  $\lambda_m$  des Maximums der Energie

$$\lambda_m = \frac{\text{const.}}{\sqrt{\vartheta}},$$

wenn  $\vartheta$  die absolute Temperatur bezeichnet. Im übrigen lässt dies Gesetz die Gesamtemission als Function der Temperatur unbestimmt.

Ich habe mich nun bemüht, den glücklichen Gedanken Michelson's, das Maxwell'sche Gesetz der Vertheilung der Geschwindigkeiten als Grundlage des Strahlungsgesetzes zu benutzen, ebenfalls zu verwerthen, die Anzahl der Hypothesen aber, die auf diesem Gebiete wegen unserer gänzlichen Unkenntniß der Erregung der Strahlung besonders unsicher sind, durch Heranziehung der von Boltzmann und mir auf rein thermodynamischem Wege gewonnenen Ergebnisse zu verringern.

Die noch übrig bleibenden Hypothesen lassen immer noch Unsicherheit in der theoretischen Begründung zurück, bieten aber doch den Vortheil, dass die Ergebnisse unmittelbar und in sehr ausgedehntem Maasse mit der Erfahrung verglichen

werden können. Die Bestätigung oder Widerlegung durch die Erfahrung wird daher auch umgekehrt über die Richtigkeit oder Unrichtigkeit der Hypothesen entscheiden und insofern für einen weiteren Ausbau der Moleculartheorie nützlich sein.

Der Satz, dass in einem leeren Raum, der von gleichtemperirten Wänden umgeben ist, die Strahlung eines schwarzen Körpers vorhanden ist, gilt auch, wenn die Strahlung von Gasen ausgeht, die von dem Hohlraum vermittelst durchsichtiger, von aussen durch spiegelnde Wände abgeschlossen sind. Nur müssen die Gase ein endliches Absorptionsvermögen für alle Wellenlängen haben. Es unterliegt keinem Zweifel, dass es Gase gibt, die durch blosse Temperaturerhöhung Wärmestrahlen aussenden, wie die Kohlensäure und der Wasserdampf.<sup>1)</sup> Stark überhitzte Dämpfe können als Gase behandelt werden und durch passende Mischung verschiedener Substanzen wird man sich immer eine Gasmischung hergestellt denken können, die für alle Wellenlängen ein endliches Absorptionsvermögen besitzt. Man darf aber hierbei nicht an die Strahlung denken, welche die Gase unter dem Einfluss electrischer oder chemischer Vorgänge aussenden.

Nimmt man also als strahlenden Körper ein Gas an, so wird das Maxwell'sche Gesetz der Vertheilung der Geschwindigkeiten gelten, wenn man sich auf den Boden der kinetischen Gastheorie stellt. Die absolute Temperatur wird der mittleren lebendigen Kraft der Gasmoleküle proportional sein. Diese Annahme hat durch die Arbeiten von Clausius<sup>2)</sup> und Boltzmann<sup>3)</sup> einen hohen Grad von Wahrscheinlichkeit erlangt und wird durch die Untersuchungen von Helmholtz<sup>4)</sup> über monocyklische Systeme, nach der sowohl die lebendige Kraft als auch die absolute Temperatur die Eigenschaft haben, integrierender Nenner des Differentials der zugeführten Energie zu sein, noch weiter gestützt.

Um die unnöthige Weitläufigkeit zu vermeiden, welche durch die Einführung der verschiedenen Bestandtheile des Gasgemisches entstehen würde, denken wir uns die Mischung

1) Paschen, Wied. Ann. 50. p. 409. 1893.

2) Clausius, Pogg. Ann. 142. p. 433. 1871.

3) Boltzmann, Wien. Ber. (2) 53. p. 195. 1866.

4) Helmholtz, Ges. Abh. 3. p. 119.

derartig, dass die betrachtete homogene Strahlung vorzugsweise von einem Bestandtheil der Gasmischung ausgesandt werde.

Die Anzahl der Moleküle, deren Geschwindigkeit zwischen  $v$  und  $v + dv$  liegt, ist proportional der Grösse

$$v^2 e^{-\frac{v^2}{\alpha^2}} dv,$$

wo  $\alpha$  eine Constante bezeichnet, die sich durch die mittlere Geschwindigkeit  $\bar{v}$  vermittelst der Gleichung

$$\bar{v}^2 = \frac{3}{2} \alpha^2$$

ausdrücken lässt. Die absolute Temperatur ist also  $\alpha^2$  proportional.

Die Schwingungen nun, die ein Molekül, dessen Geschwindigkeit  $v$  ist, aussendet, sind in ihrer Abhängigkeit vom Zustande desselben vollkommen unbekannt. Allgemein angenommen ist jetzt wohl die Anschauung, dass die electrischen Ladungen der Moleküle electromagneticische Wellen erregen können.

Wir machen die Hypothese, dass jedes Molekül Schwingungen einer Wellenlänge aussendet, die nur von der Geschwindigkeit des bewegten Moleküls abhängt und deren Intensität eine Function dieser Geschwindigkeit ist.

Man kann durch mancherlei specielle Annahmen über den Vorgang der Strahlung zu dieser Folgerung gelangen, da aber solche Voraussetzungen hier vorläufig vollkommen willkürlich sind, so scheint es mir zunächst am sichersten, die nothwendige Hypothese so einfach und allgemein als möglich zu machen.

Da die Wellenlänge  $\lambda$  der von einem Molekül ausgesandten Strahlung eine Function von  $v$  ist, so ist auch  $v$  eine Function von  $\lambda$ .

Die Intensität  $\varphi_\lambda$  der Strahlung, deren Wellenlänge zwischen  $\lambda$  und  $\lambda + d\lambda$  liegt, ist also proportional

1. der Anzahl der Moleküle, die Schwingungen dieser Periode aussenden,

2. einer Function der Geschwindigkeit  $v$ , also auch einer Function von  $\lambda$ .

Demnach ist

$$\varphi_\lambda = F(\lambda) e^{-\frac{f(\lambda)}{\theta}}.$$

wo  $F$  und  $f$  zwei unbekannte Functionen und  $\vartheta$  die absolute Temperatur bezeichnen.

Nun setzt sich die Veränderung der Strahlung mit der Temperatur nach der von Boltzmann<sup>1)</sup> und mir<sup>2)</sup> gegebenen Theorie zusammen aus einer Steigerung der Gesammtenergie im Verhältniss der vierten Potenz der absoluten Temperatur und einer Veränderung der Wellenlänge jedes zwischen  $\lambda$  und  $\lambda + d\lambda$  eingeschlossenen Energiequantums in dem Sinne, dass sich die zugehörige Wellenlänge umgekehrt proportional der absoluten Temperatur ändert. Denkt man sich also die Energie bei einer Temperatur als Function der Wellenlänge aufgetragen, so würde diese Curve bei geänderter Temperatur ungeändert bleiben, wenn der Maassstab der Zeichnung so geändert würde, dass die Ordinaten im Verhältniss  $1/\vartheta^4$  verkleinert und die Abscissen im Verhältniss  $\vartheta$  vergrössert würden. Das letztere ist bei unserem Werthe von  $\varphi_\lambda$  nur möglich, wenn im Exponenten  $\lambda$  und  $\vartheta$  nur als Product  $\lambda \vartheta$  vorkommen. Bezeichnet  $c$  eine Constante, so ist

$$\frac{f(\lambda)}{\vartheta} = \frac{c}{\lambda \vartheta}$$

zu setzen.

Die Steigerung der Gesammtenergie bestimmt den Werth von  $F(\lambda)$ . Es muss nämlich sein

$$\int_0^\infty F(\lambda) e^{-\frac{c}{\vartheta \lambda}} d\lambda = \text{const. } \vartheta^4.$$

$F(\lambda)$  kann man nach der Methode der unbestimmten Coefficienten bestimmen. Wir denken uns  $F(\lambda)$  in einer Reihe entwickelt und setzen  $\lambda = c/y \vartheta$ , so wird

$$\begin{aligned} F(\lambda) = F\left(\frac{c}{y \vartheta}\right) &= a_0 + a_{+1} \frac{\vartheta y}{c} + a_{+2} \frac{\vartheta^2 y^2}{c^2} + \dots a_n \frac{\vartheta^n y^n}{c^n} + \dots \\ &+ a_{-1} \frac{c}{\vartheta y} + a_{-2} \frac{c^2}{\vartheta^2 y^2} + \dots a_{-n} \frac{\vartheta^{-n} y^{-n}}{c^{-n}}. \end{aligned}$$

1) Boltzmann, Wied. Ann. 22. p. 291. 1884.

2) W. Wien, Ber. d. Berl. Akad. 9. Febr. 1893.

Bei der Integration ergibt sich

$$\int_0^\infty F(\lambda) e^{-\frac{c}{\lambda \vartheta}} d\lambda = \frac{c}{\vartheta} \int_0^\infty F\left(\frac{c}{y \vartheta}\right) e^{-y} \frac{dy}{y^2} = \sum_n a_n \frac{\vartheta^{n-1}}{c^{n-1}} \int_0^\infty e^{-y} y^{n-2} dy.$$

Es soll also

$$\text{const. } \vartheta^4 = \sum_n a_n \frac{\vartheta^{n-1}}{c^{n-1}} \Gamma(n-1)$$

sein.

Es sind also alle Coefficienten Null bis auf einen, und es ergibt sich für das Glied

$$\vartheta^{n-1} = \vartheta^4,$$

also  $n = 5$ .

Hiernach ist also

$$F(\lambda) = \frac{\text{const.}}{\lambda^5}.$$

Die Gleichung für  $\varphi_\lambda$  wird hiernach

$$\varphi_\lambda = \frac{C}{\lambda^5} e^{-\frac{c}{\lambda \vartheta}}.$$

Hieraus folgt

$$\frac{d\varphi}{d\lambda} = -\frac{C e^{-\frac{c}{\lambda \vartheta}}}{\lambda^6} \left(5 - \frac{c}{\lambda \vartheta}\right),$$

$$\frac{d^2\varphi}{d\lambda^2} = -\frac{C e^{-\frac{c}{\lambda \vartheta}}}{\lambda^7} \left(30 - \frac{12c}{\lambda \vartheta} + \frac{c^2}{\lambda^2 \vartheta^2}\right);$$

für

$$\lambda = \frac{c}{5 \vartheta} \quad \text{wird} \quad \frac{d\varphi}{d\lambda} = 0,$$

$$\frac{d^2\varphi}{d\lambda^2} = -\frac{5C e^{-5}}{\lambda^7};$$

$d^2\varphi/d\lambda^2$  ist negativ, der Werth entspricht also einem Maximum. Wir wollen diesen Werth mit  $\lambda_m$  bezeichnen. Der zugehörige Werth von  $\varphi$  ist

$$\varphi_m = \frac{C}{\lambda_m^5} e^{-5}.$$

Da sowohl  $\varphi$  als  $d\varphi/d\lambda$  für  $\lambda = \infty$  verschwinden, so ist die Curve eine Asymptote an die  $\lambda$ -Axe.

Ferner ist  $d^2 \varphi / d \lambda^2 = 0$  für die Wurzeln der Gleichung

$$30 \lambda^2 \vartheta^2 - 12 c \lambda \vartheta + c^2 = 0,$$

also für

$$\lambda = \lambda_m (1 \pm \sqrt{\frac{1}{6}}).$$

Für diese beiden Punkte hat die Curve Wendepunkte. Setzen wir  $\lambda = \lambda_m (1 + \varepsilon)$ , so wird

$$\varphi_\lambda = \frac{C e^{-\frac{c}{\lambda_m (1 + \varepsilon) \vartheta}}}{\lambda_m^5 (1 + \varepsilon)^6} = \frac{C e^{-\frac{5}{1 + \varepsilon}}}{\lambda_m^5 (1 + \varepsilon)^6},$$

also

$$\log \frac{\varphi}{\varphi_m} = -5 \left( \log(1 + \varepsilon) - \frac{\varepsilon}{1 + \varepsilon} \right) = -5 \left( \frac{1}{2} \varepsilon^2 - \frac{2}{3} \varepsilon^3 + \frac{3}{4} \varepsilon^4 \dots \right)$$

Setzen wir  $-\varepsilon$  für  $\varepsilon$ , so ist

$$\log \frac{\varphi}{\varphi_m} = -5 \left( \frac{1}{2} \varepsilon^2 + \frac{2}{3} \varepsilon^3 + \frac{3}{4} \varepsilon^4 \dots \right)$$

Hier ist der absolute Betrag der Reihe grösser, also  $\varphi / \varphi_m$  kleiner als bei positivem  $\varepsilon$ . Soweit  $\varepsilon < 1$  sind die Ordinaten in gleichem Abstand vom Maximum kleiner auf der Seite der kleinen Wellenlängen.

In einer früheren Arbeit<sup>1)</sup> hatte ich abgeleitet, dass die Energiekurven schwarzer Körper bei verschiedener Temperatur einander nicht schneiden dürfen. Daraus liess sich weiter ableiten, dass die Curve nach der Seite der langen Wellen langsamer abfallen müsse, als die Curve

$$\frac{\text{const.}}{\lambda^5}.$$

Dies ist nun tatsächlich bei unserer Curve der Fall;  $d\varphi_\lambda / d\lambda$  ist dem absoluten Betrage nach immer kleiner als  $5 C / \lambda^6$  und erreicht diesen Grenzwert erst für  $\vartheta = \infty$ . Für unendlich wachsende Temperatur würde  $\varphi_\lambda = C / \lambda^5$  werden und das Maximum der Energie sich der Wellenlänge Null unbeschränkt nähern.

1) W. Wien, Wied. Ann. 52. p. 159. 1894.

Als ich die Formel für  $q_\lambda$  aus den erwähnten theoretischen Ueberlegungen abgeleitet hatte, war unabhängig davon von Hrn. Prof. Paschen die Formel

$$q_\lambda = \frac{C}{\lambda^\alpha} e^{-\frac{c}{\lambda \theta}}$$

(wo  $\alpha$  eine Constante ist), als die, seine Beobachtungen am besten wiedergebende, gefunden, und er hatte die Freundlichkeit, mir davon Nachricht zu geben und die Mittheilung seiner Formel an dieser Stelle zu gestatten. Den Werth der Constanten  $\alpha$  beabsichtigt Hr. Prof. Paschen aus der vollständigen Berechnung und Vergleichung seiner Beobachtungen zu bestimmen. Ist  $\alpha$  nicht 5, so würde die Gesamtemission dem Stefan'schen Gesetze nicht folgen.

Charlottenburg, Juni 1896.

### 3. Zur anomalen Dispersion absorbirender Substanzen; von A. Pflüger.

In diesen Annalen hat Hr. Walter<sup>1)</sup> Werthe des Brechungsindex des festen Fuchsins mitgetheilt, die von ihm aus den Constanten der elliptischen Polarisation nach der Cauchy'schen Theorie berechnet worden sind. Der Verf. hat dabei auf die vortreffliche Uebereinstimmung hingewiesen, welche zwischen diesen Zahlen und denjenigen stattfindet, die ich<sup>2)</sup> auf directem Wege, nämlich unter Benutzung sehr dünner Prismen dieses Farbstoffes erhalten habe.

Auf demselben Wege hat Hr. Walter<sup>3)</sup> die Brechungsindices eines gleichfalls anomal dispergirenden Farbstoffes, des Diamantgrüns (Sulfat des Tetraäthyldiamidotriphenylcarbinols) berechnet. Ich habe mir diesen Farbstoff aus derselben Fabrik beschafft, und dessen Brechungsindices nach der von mir in der citirten Abhandlung ausführlich beschriebenen Methode bestimmt. Das Resultat gibt nachfolgende Tabelle wieder:

Prisma	$\alpha$	$n$	$C^*$	$D^*$	$\lambda = 558\mu\mu$	$E$	$b$	$F$	$\lambda = 475\mu\mu$	$G^*$
1	61,8''	2,42		1,28	1,12	1,84	1,45	1,63	1,72	
2	110,4	2,36	1,96	1,29	1,09	1,31	1,39	1,59	1,65	1,48
3	82,4	2,47	2,05	1,23	1,05	1,28	1,39	1,59	1,74	1,47
Mittel $n = 2,42$		2,01	1,27	1,09	1,31	1,41	1,60	1,70	1,48	
Berechnet von										
Walter $n = 2,41$		2,15	1,27	1,03	1,14	1,24	1,44	1,54	1,46	

$\alpha$  ist der brechende Winkel. Die Verticalreihen enthalten die Werthe der Brechungsindices für die am Kopf

1) Walter, Wied. Ann. 57. p. 394. 1896.

2) Pflüger, Wied. Ann. 56. p. 412. 1895.

3) Walter, Die Oberflächen- oder Schillerfarben, Braunschweig 1895.

jeder Reihe stehenden Wellenlängen, von letzteren sind die stark absorbirten durch ein Sternchen bezeichnet.

Der Farbstoff hat zwei Absorptionsbanden. Die erste beginnt scharf bei  $\lambda = 700 \mu\mu$  (das äusserste Roth wird also durchgelassen), und endet etwa bei  $\lambda = 553 \mu\mu$  mit verwaschener Begrenzung. Der zweite Streifen beginnt etwa bei  $\lambda = 460 \mu\mu$ , und vernichtet das gesammte Ende des Spectrums. Bei geringerer Schichtdicke unterscheidet man im ersten Streifen zwei Maxima der Absorption, die am Anfang und Ende des Streifens liegen, und von denen das erste die Stelle grösster Absorption (in der Nähe der *C*-Linie) enthält.

Wie man sich überzeugt, stimmen meine Werthe innerhalb des Absorptionsstreifens mit den berechneten sehr befriedigend überein, mit alleiniger Ausnahme des Werthes für *C*. Ich bemerke, dass ich aus diesem Grunde, und darum, weil das Spaltbild hier, an der Stelle stärkster Absorption, nicht scharf erhalten werden kann, die Messung für diese Wellenlänge mehrfach wiederholt, und für jedes Prisma das Mittel aus einer grösseren Reihe von Beobachtungen genommen habe, als für die anderen Farben. Am Prisma 1 wurden wegen der sehr grossen Verwaschenheit des Spaltbildes keine Messungen für *C* ausgeführt. Jedenfalls ist durch diese Zahlen dargethan, dass die Formeln der Cauchy'schen Theorie die optischen Eigenschaften anomal dispergirender Stoffe mit genügender Genauigkeit darstellen.

Für die schwach absorbirten Strahlen stimmen allerdings meine Werthe mit den berechneten ebensowenig überein, wie dies beim Fuchsin der Fall war. Auch hier sind meine Werthe sämmtlich grösser. Hr. Walter meint, dass seine Zahlen für diese Farben die richtigeren seien, da sie nach einem weit empfindlicheren Verfahren, wie die meinigen, und dabei ebenso direct, wie diese, nämlich auf totalreflectometrischem Wege gewonnen seien. Demgegenüber möchte ich bemerken, dass meine Messungen gerade innerhalb des Absorptionsstreifens durch die Verwaschenheit des Spaltbildes beeinträchtigt sind, und darum nicht dieselbe Genauigkeit beanspruchen können, wie die Messungen ausserhalb des Absorptionsgebietes, wo das Spaltbild stets völlig scharf erscheint.

Ich benutze diese Gelegenheit zu einigen Bemerkungen über die Notiz des Hrn. Goldhammer<sup>1)</sup>: Die Natur der *X*-Strahlen. Derselbe hält die *X*-Strahlen für transversale Aetherwellen von sehr kurzer Wellenlänge. Den Umstand, dass diese Strahlen durch die bisher untersuchten Körper nicht oder nur in sehr geringem Maasse gebrochen werden, erklärt er dadurch, dass diese Körper eben für die *X*-Strahlen anomale Dispersion zeigen, und belegt diese Ansicht damit, dass er die Beobachtungen der Hrn. du Bois und Rubens über die Brechungssindices von Fe, Co, Ni, sowie einige ältere von Hrn. Wernicke gefundene Werthe des Brechungssindex für festes Fuchsin anführt. Diese Beobachtungen haben festgestellt, dass der Brechungssindex der genannten Substanzen mit abnehmender Wellenlänge stark abnimmt. Hr. Goldhammer fragt weiter, ob es nicht möglich sei, dass  $n$  für Aluminium u. dgl. bei äusserst kurzen Wellenlängen noch kleiner, d. h. etwa gleich 1 werde. Dies ist in der That, wie ich schon im November vorigen Jahres in der oben citirten Abhandlung gezeigt habe, möglich. Der Brechungssindex des festen Fuchsins nimmt innerhalb des Absorptionsstreifens von 2,64 (für die *D*-Linie) bis auf 0,83 (für die blaue Strontiumlinie) ab, erhält dabei den Werth 1 etwa für die *F*-Linie, und, hinter der Sr-Linie von neuem ansteigend, nochmals den Werth 1 etwa für die Linie *G*. Aehnlich verhält sich ein anderer Farbstoff, das Hofmann'sche Violett. Es wurde auch<sup>2)</sup> darauf hingewiesen, dass die Möglichkeit eines solchen Verhaltens von v. Helmholtz<sup>3)</sup> in seiner electromagnetischen Dispersionstheorie vorausgesagt worden war. Meine Bestätigung dieser Voraussage dürfte auch die Richtigkeit einer allgemeineren Folgerung wahrscheinlich machen, dass nämlich nicht nur hinter einem besonderen Absorptionsstreifen, sondern auch hinter der Gesamtheit aller möglichen Banden, d. h. also für Transversalschwingungen von gegen Null convergirenden Wellenlängen, der Brechungssindex sich der Einheit näherte. Auf diesen übrigens auch aus anderen Dispersionstheorien zu

1) Goldhammer, Wied. Ann. 57. p. 635. 1896.

2) I. c. p. 225.

3) v. Helmholtz, Wied. Ann. 48. p. 389. 1893.

ziehenden Schluss haben ausser Hrn. Goldhammer jüngst die Hrn. Raveau<sup>1)</sup> und Winkelmann und Straubel<sup>2)</sup> hingewiesen.

Berlin, Physik. Inst. d. Univ., Mai 1896.

---

1) Raveau, Journ. de Phys. 5. p. 113. 1896.

2) Winkelmann u. Straubel, Eigenschaften der *X*-Strahlen, Jena 1896.

#### 4. *Die neuen Grundstoffe des Cleveitgases;* *von J. R. Rydberg.*

Die ausgezeichneten Untersuchungen von Runge und Paschen über das Spectrum des Cleveitgases<sup>1)</sup> haben die Existenz noch eines neuen Grundstoffes neben Helium sehr wahrscheinlich gemacht.<sup>2)</sup> Die Zusammenstellung der Spectralserien miteinander ruht jedoch auf ziemlich losen Gründen, obwohl es leicht gewesen wäre, mit Zuhilfenahme der von mir schon längst hervorgehobenen Beziehung zwischen den Hauptserien und den scharfen Serien (zweiten Nebenserien von Kayser und Runge) die Zusammengehörigkeit klar darzulegen.

Die fragliche Beziehung, welche die erwähnten Serien in eine gemeinschaftliche Formel einschliesst, geht von der Beobachtung aus, dass das erste Glied einer Hauptserie zugleich das erste Glied der entsprechenden scharfen Serie bildet, oder was damit gleichkommt:

*Die Differenz zwischen dem gemeinschaftlichen Grenzwerth der diffusen und scharfen Serien und dem Grenzwerth der entsprechenden Hauptserien gibt die Wellenzahl<sup>3)</sup> des gemeinschaftlichen ersten Gliedes der scharfen Serien und der Hauptserien.*

Bezeichnen wir die Grenzwerthe der Serien mit *D* (diffus), *S* (scharf), *P* (Hauptserie), die Ordnungszahlen der Serien durch Indices bei den Zeichen der Grundstoffe (stärkere Serie 1, schwächere 2) und endlich durch *M* das Mittel aus *D* und *S*, so haben wir bei den Alkalimetallen

1) Runge u. Paschen, *Astrophys. Journ.* **3**, p. 4—28. 1896.

2) Für die neuen Grundstoffe gebrauche ich die Zeichen *A* (Argon), *He* (Helium) und *Pa* (Parhelium).

3) Unter *Wellenzahl* verstehe ich die Anzahl der Wellen in 1 cm. *Recherches sur la const. etc., Sv. Vetensk. Akad. Handl.* **23**, Nr. 11, p. 35. 1890.

	D	S	M	P
Li	28582,92	28582,16	28582,54	43482,53
Na <sub>1</sub>	24468,89	24471,36	24470,18	41452,61
Na <sub>2</sub>	24486,08	24488,55	24487,32	41452,61
K <sub>1</sub>	21959,52	21951,39	21955,46	35008,92
K <sub>2</sub>	22017,37	22009,24	22013,31	35008,92
Rb <sub>1</sub>	20861,25	20877,05	20869,15	33706,66
Rb <sub>2</sub>	21098,88	—	21098,83	33705,59

und daraus, wenn wir mit  $P_1$  das erste Glied einer Hauptserie bezeichnen,

	P - M	$P_1$	Dif.
Li	14899,99	14903,03	— 3,04
Na <sub>1</sub>	16982,48	16972,70	+ 9,78
Na <sub>2</sub>	16965,29	16955,51	+ 9,78
K <sub>1</sub>	13058,46	13041,72	+ 11,74
K <sub>2</sub>	12995,61	12984,63	+ 10,98
Rb <sub>1</sub>	12837,51	12798,95	+ 38,56
Rb <sub>2</sub>	12606,76	12575,18	+ 31,58

Bei Pa und He habe ich folgende Grenzwertthe gefunden:

	D	S	M	P
Pa	27174,47	27175,00	27174,74	32032,53
He	29222,70	29222,63	29222,67	38452,89

wobei die Zusammengehörigkeit der Serien noch zu entscheiden ist. Wenn wir die Werthe von  $P_1$  nach der oben gegebenen Beziehung berechnen wollen, sind zwei Combinationen möglich, nämlich:

	P	M	P - M	$P_1$ obs.	Diff.	Mittl. Fehl.
Pa	32032,53	27174,74	4857,79	4900,65	— 42,86	20
He	38452,89	29222,67	9230,22	8950,14	+ 280,08	40

und

Pa	38452,89	27174,74	11278,15	—	—	—
He	32032,53	29222,67	2809,86	—	—	—

Wenn auch die Differenzen zwischen den berechneten und beobachteten Werthen von  $P_1$  sehr bedeutend sind, so unterliegt es doch keinem Zweifel, dass nur die erste Combination möglich ist, denn die nach der zweiten berechneten Linien sind gar nicht beobachtet worden. Es kommt hier der seltene Fall vor, dass die berechneten Werthe der Schwingungszahlen die beobachteten an Genauigkeit weit übertreffen, denn die Werthe von  $M$  und  $P$  sind höchstens um eine Einheit unsicher, während die mittleren Fehler der beiden bolometrisch bestimmten Werthe von  $P_1$  20, resp. 40 sind. Die gefundenen

Differenzen überschreiten zwar die zu erwartenden Fehler, die Analogie mit den Spectren der Alkalimetalle spricht aber so entschieden für eine genaue Uebereinstimmung zwischen den Werthen von  $P_1$  und  $P-M$ , dass ich nicht in Zweifel ziehe, die Abweichungen auf die Rechnung der Beobachtungsfehler zu schreiben.

Um die Möglichkeit der Abweichungen besser beurtheilen zu können, habe ich die Beobachtungen von Runge und Paschen etwas eingehender studirt und zuerst die äussersten beobachteten Winkelablesungen der beiden Linien (Runge und Paschen, p. 27) auf Wellenlängen reducirt. Man findet dann (in Luft):

Beob. Max.	Beob. Min.	Mittel	Berechn.
21040	19500	20400	20580,0
11450	10540	11170	10831,0

woraus hervorgeht, dass die von mir berechneten Werthe völlig binnen den Grenzen der Beobachtungen gelegen sind. Eine nähere Vergleichung der Beobachtungen zeigt aber, dass sich die Winkelablesungen um ganz bestimmte Centren gruppiren, jedoch gar nicht symmetrisch, sondern in der Weise, dass die grösseren Werthe bedeutend zahlreicher sind als die kleineren und sich zugleich von der eng zusammengedrängten centralen Gruppe weiter entfernen. Bei der Linie 11170 kommen sogar zwei entschiedene Werthgruppen vor. Die Anordnung der Werthe ist die folgende:

Wellen- länge nach R. u. P.	Anzahl Werthe	Ausdeh- nung in Winkelw.	Mittlere Wellen- länge	Anzahl grössere Werthe	Anzahl kleinere Werthe	Abweichung vom Mittel	
						des grösssten Werthes	des kleinsten Werthes
20400	7	0,10'	20580	12	3	2,63'	1,17'
11170 <sub>1</sub>	7	0,15	11350	5	1	2,82	0,28
11170 <sub>2</sub>	9	0,18	11190	4	2	1,87	0,73
7280	7	0,10	7330	7	3	2,82	0,48

Die grössere Ausdehnung der überschiessenden Werthe scheint eine Verbreiterung der Linien nach den kleineren Wellenlängen anzudeuten. Wie dem aber auch sei, gibt unter solchen Umständen das arithmetische Mittel der Beobachtungen keineswegs den wahrscheinlichsten Werth der gesuchten Grösse.

Ich habe darum die mittleren Winkelwerthe der centralen Gruppen berechnet und daraus nach der Tabelle (l. c. p. 25) die Wellenlängen abgeleitet. Der so erhaltene Werth fällt bei der ersten Linie mit dem oben berechneten vollkommen zusammen, was allerdings zum Theil auf die Rechnung des Zufalls zu schreiben ist. Die dritte Linie gibt eine schlechtere Uebereinstimmung als früher, jedoch völlig innerhalb der Fehlergrenzen. Was die zweite Linie betrifft, so stimmt die Verdoppelung der centralen Gruppe völlig mit einer Annahme überein, die sich schon früher davon unabhängig zur Erklärung der bedeutenden Abweichung zwischen Beobachtung und Rechnung dargeboten hatte. Da nämlich nach der Angabe von Runge und Paschen die starken Na-Linien im sichtbaren und im ultravioletten Spectrum kräftig hervortreten, war es kaum zu bezweifeln, dass nicht die Linie 11392,5 im ultraroten Spectrum<sup>1)</sup> auch da wäre. Es war dann zugleich zu erwarten, dass sie bei den Bolometerbeobachtungen mit der nahe liegenden 10831,0 in einem einzigen Wärmemaximum zusammenfließen und nur eine schwache Andeutung seines doppelten Ursprungs beibehalten würde, indem die beiden Maxima, wenn sie noch als getrennt wahrzunehmen waren, jedenfalls durch die Ueberlagerung sehr eng zusammengedrängt werden mussten.

Das ist aber auch gerade, was wir gefunden haben, indem das allgemeine Mittel der Wellenlängenbestimmungen nach Runge und Paschen den Werth 11170 ergiebt, was als Mittel aus den beiden angeführten Wellenlängen hervorgehen würde, wenn die Intensität der Na-Linie 1,5 mal grösser als die der He-Linie wäre. Die beiden Werthe, die ich aus den centralen Gruppen der Beobachtungen berechnet habe, würden eine scharfe Na-Linie und eine breite He-Linie andeuten. Die Messungen erlauben jedoch keine ganz bestimmten Folgerungen zu ziehen. Ich glaube aber, durch die obigen Betrachtungen die Bedeutung einer erneuerten Bestimmung der beiden ultraroten Linien hinreichend begründet zu haben. Die Genauigkeit, welche Lewis bei seinen Bolometermessungen erreicht hat<sup>2)</sup>, würde vollkommen genügen, um die hier vorliegenden

1) Lewis, *Astrophys. Journ.* 2. p. 1—25. 1895.

2) Lewis, l. c.

Fragen zu entscheiden. Ich zweifle jedenfalls nicht, dass man für die Wellenzahlen im Vacuum die berechneten Werthe 4858 und 9230 wiederfinden wird.

In diesem Zusammenhange kann ich nicht umhin zu bemerken, dass die beiden neuen Grundstoffe, sowie auch Argon ihren Atomgewichten nach sich einer Regelmässigkeit unterzuordnen scheinen, auf die ich vor einigen Jahren die Aufmerksamkeit gerichtet habe.<sup>1)</sup> Die fragliche Regelmässigkeit kann folgendermaassen ausgedrückt werden:

*Wenn man die Atomgewichte der Grundstoffe, welche die ersten Reihen des periodischen Systems bilden, auf ganze Zahlen abkürzt, bekommt man für die Grundstoffe ungerader Valenz ungerade Zahlen von der Form  $4n-1$  und für diejenigen gerader Valenz gerade Zahlen von der Form  $4n$ .*

Wegen der Unsicherheit der Atomgewichtsbestimmungen und der wachsenden Grösse der Abweichungen von ganzen Zahlen kann die Regel mit einiger Sicherheit nur für die ersten 22 Grundstoffe (bis zum Eisen incl.) verfolgt werden. Sie zeigt hier drei Ausnahmen, nämlich Be (9 statt 8), N (14 statt 15) und Se (44 statt 43), bietet aber Platz für He (4) und A (20), sowie für einen Grundstoff mit dem Atomgewichte 3, was möglicherweise für Parhelium passen könnte. Ausserdem fehlen noch Grundstoffe mit den abgekürzten Atomgewichten 36, 44 und 47. Man hat nämlich folgende Reihe:

$n$	1	2	3	4	5	6	7
Grundstoff	Pa	Li	B	N	Fl	Na	Al
$P$	?	7,01	10,9	14,01	19,06	22,995	27,04
$4n-1$	3	7	11	15	19	23	27
Grundstoff	He	Be	C	O	A	Mg	Si
$P$	4,0	9,03	11,97	15,96	19,94	24,3	28,3
$4n$	4	8	12	16	20	24	28
$n$	8	9	10	11	12	13	14
Grundstoff	P	Cl	K	Se	—	V	Mn
$P$	30,96	35,87	39,08	43,97	—	51,1	54,8
$4n-1$	31	35	39	43	47	51	55
Grundstoff	S	—	Ca	—	Ti	Cr	Fe
$P$	31,98	—	39,91	—	48,0	52,0	55,88
$4n$	32	36	40	44	48	52	56

1) Rydberg, Bihang till Sv. Vetensk. Akad. Handl. 11. Nr. 18. 1886.

Von den vorherigen sechs leeren Plätzen in dem vorliegenden Gebiete sind also zwei von den neuen Grundstoffen He und A wahrscheinlich dauernd besetzt worden.

Diese Stoffe würden dann der Analogie nach gerader Valenz sein, während Parhelium ein Atomgewicht 3 und ungerade Valenz besitzen möchte. In Betreff der Einzelheiten, sowie der Regelmässigkeiten, die sich darbieten, wenn man die Reihe der Grundstoffe weiter verfolgt, will ich auf den oben erwähnten Aufsatz hinweisen. Es scheint nicht ganz unmöglich zu sein, dass sich die gegenwärtigen Ausnahmen der Regel fügen könnten, wenn wir bedenken, wie unvollständig unsere Kenntnisse der Metalle der sogenannten seltenen Erden (Be und Sc), noch sind und die überraschenden Entdeckungen der Verunreinigungen des Stickstoffs im Auge behalten.

Es ist kaum möglich, dass die Annäherung der Atomgewichte zu ganzen Zahlen, die Uebereinstimmung in der Anzahl der Grundstoffe in den zwei Reihen von Valenzen und die Gleichzeitigkeit der geraden und ungeraden ganzen Zahlen und Valenzen das Werk des Zufalls sein könnte.

Die leeren Plätze, die sich zwischen Sc und Ti, sowie zwischen den entsprechenden Gliedern der folgenden Perioden des Systems noch vorfinden, scheinen der aufgestellten Regel eine neue Stütze zu schenken, indem sie den zahlreichen Grundstoffen der seltenen Erden einen wohlbedürftigen Platz bereiten.

5. *Ueber die Deutung der Polarisationserscheinungen an dünnen Metallmembranen;*  
*von Leo Arons.*

---

In einem früheren Aufsatz<sup>1)</sup> hatte ich den Satz, dass die Polarisationserscheinungen an dünnen Metallmembranen, welche ein stromdurchflossenes Schwefelsäurevoltameter in zwei Abtheilungen scheiden, sich durch die gegenseitige Beeinflussung der entgegengesetzten Polarisierungen erklären lassen, gegen Hrn. Luggin zu vertheidigen gesucht. Seitdem sind zwei weitere Veröffentlichungen erfolgt, die meine Deutung für unzulässig erklären.

1. Hr. K. Ochs<sup>2)</sup> beschreibt einige Versuche mit Goldblattdiaphragmen in  $ZnSO_4$ -Lösungen. Ich muss bemerken, dass ich in meinen Veröffentlichungen ausschliesslich von Vorgängen in  $H_2SO_4$ -Lösungen gesprochen habe. Hr. Daniel hat im Physikalischen Institut zu Berlin auf meine Veranlassung den Gegenstand weiter behandelt. In Berlin sind nur die Versuche mit  $H_2SO_4$ -Lösungen angestellt worden; diejenigen, welche sich auf andere Lösungen beziehen, hat Hr. Daniel in Nashville, Tennessee U. S., ausgeführt. Ich habe nur die Publication der in Berlin angestellten Versuche in diesen Annalen<sup>3)</sup> zugelassen, da die in Salzlösungen<sup>4)</sup> erhaltenen Ergebnisse mit Versuchen, die ich selbst angestellt hatte, nicht in Einklang zu bringen waren. Ueber diese vereinzelten Versuche zu berichten hatte ich bisher keine Veranlassung, um so weniger, als Hr. Daniel in seiner ausführlichen englischen Veröffentlichung ihr Ergebniss mittheilt. Er sagt<sup>5)</sup>: „I think

---

1) L. Arons, Wied. Ann. **57**. p. 201. 1896.

2) K. Ochs, Ztschr. f. Electrochemie **2**. p. 389. 1895/96.

3) Daniel, Wied. Ann. **49**. p. 281. 1893.

4) I. c. werden Vorversuche mit solchen erwähnt.

5) Daniel, Phys. Rev. **1**. p. 241. 1894.

Dr. Arons also tried the gold-leaf partition in a solution of a salt of copper or of silver, and observed that the metal was deposited on the partition.“ Ich kann hinzufügen, dass ich bei Wiederholung dieses Versuches stets das gleiche Resultat erhielt und dass ich dieses Ergebniss von vornherein erwartet hatte. Die gegenseitige Störung der Polarisationen an beiden Seiten erscheint mir eben bedingt durch das beiderseitige Vorhandensein von Ionen, welche leicht in das Metall eindringen können.<sup>1)</sup> Immerhin könnten die Versuche des Hrn. Ochs noch eine Bedeutung für meine Erklärung haben, wenn er nachgewiesen hätte, dass die Stromleitung durch dünne Metallmembranen durch Löcher in derselben vor sich geht. Hr. Ochs bestimmt aber nur die Werthe der Polarisation an dem Metallblättchen und bezeichnet als das wesentliche Ergebniss seiner Versuche den Beweis, „dass selbst bei den geringsten Strömen und den dünnsten Metallfolien immer noch Polarisation stattfindet“. Für den praktischen Zweck, den er im Auge hat, mag dieses Ergebniss der Versuche in  $ZnSO_4$ -Lösung von Bedeutung sein — ich hätte, wie gesagt, kein anderes erwartet — für die Versuche in  $H_2SO_4$ -Lösungen beweist es nichts. Wie Hr. Ochs aber auf Grund seiner Beobachtungen den weiteren Schluss ziehen kann, „dass der Strom seinen Weg lediglich durch vorhandene Löcher, die sich mit dem Electrolyten füllen, nimmt“, ist mir nicht verständlich. Der scheinbare Widerstand“, welchen er aus der beobachteten electromotorischen Kraft (durch den Polarisationsstrom gemessen) und der Intensität des Hauptstromes berechnet, ändert sich in so eigenartiger Weise, dass mir der Schluss viel weiter zu liegen scheint: Der Strom geht unter Hervorrufung von Polarisationserscheinungen durch die Metallfolie, keinesfalls aber lediglich durch Löcher in derselben.

2. Hr. Luggin, welchem die Arbeit des Hrn. Ochs bereits bekannt war, hält an seiner Erklärung fest. Er veröffentlicht<sup>2)</sup> „zwei weitere Versuche über die Polarisation dünner Metallmembranen“; aus den Ergebnissen folgert er wiederum die Richtigkeit seiner Erklärung, während ich

1) Vgl. unten p. 688 f.

2) Luggin, Wied. Ann. 57. p. 700. 1896.

namentlich betreffs der ersten Versuchsreihe nur die Kritik auf p. 207 meines früheren Aufsatzes wiederholen kann. Die Tabelle, welche die Ergebnisse der ersten Versuchsreihe wiedergiebt, lautet nämlich unter Fortlassung der Stromdichtespalte, aber unter Hinzufügung der aus dem Text entnommenen ersten beiden Zeilen:

Stromstärke in Milliamp.	Potential- differenz	Scheinbarer Widerstand <sup>2)</sup>
0,0048	(0,0021) <sup>1)</sup>	511
0,54	(0,27)	511
0,71	0,601	807
1,30	0,974	714
1,72	1,289	710
2,48	1,442	543

Auch hier wieder der Sprung des scheinbaren Widerstandes in die Höhe, von 511 auf 807 Ohm! Luggin sucht ihn auf einer Verengerung der Canäle in der Goldmembran durch Gasabscheidung zurückzuführen, während für die folgende schnelle Abnahme des scheinbaren Widerstandwerthes die fortschreitende Zerstörung der Membran ins Treffen geführt wird. Bei der Tabelle aus der zweiten Versuchsreihe zeigt sich der Sprung im scheinbaren Widerstandwerth nicht — er würde vermutlich bei Versuchen mit Stromstärken zwischen denen von Versuch Nr. 5 und 6 zu Tage getreten sein, entsprechend einer Potentialdifferenz von ca. 0,6 Volt — die schnelle, auf Zerstörung der Membran zurückgeführte Abnahme der Werthe wird auch hier beobachtet.

Einen Zwang, Porenleitung bei den Versuchen des Hrn. Luggin anzunehmen, vermag ich nicht zu erkennen. Auffällig ist es freilich, dass sich die von Hrn. Luggin berechneten scheinbaren Widerstände — wenn man die von ihm herausgegriffenen Werthe anerkennt — ungefähr verhalten wie die specifischen Widerstände der Flüssigkeiten, während andererseits die grossen Polarisationswerthe in der sehr verdünnten Lösung schon bei etwa 30 mal geringerer Stromdichte auftreten.

1) Die eingeklammerten Werthe hat Luggin nicht berechnet.

2) Nach Abzug der 88 Ohm für die Flüssigkeitsschicht (p. 705).

Keinesfalls aber ist Hr. Luggin berechtigt, selbst wenn seine Deutung seiner neuen Versuche richtig sein sollte, eine Berechnung des möglichen Ausgleiches der Polarisationen an der Membran anzustellen, die auf die früheren Versuche von ihm, Hrn. Daniel und mir und meine Deutung derselben anwendbar wäre. Bei der neuen Versuchsanordnung des Hrn. Luggin bietet nämlich die Membran auf der einen Seite der Flüssigkeit eine rund 500mal grössere Fläche dar, als auf der anderen; Hr. Luggin weist p. 704 f. selbst darauf hin, dass die Polarisation auf der kleineren Seite bereits sehr gross ist, während sie auf der grösseren noch recht unbedeutende Werthe hat. Dass unter solchen Umständen ein erheblicher Ausgleich der Polarisationen zu Stande kommen sollte, ist von vornherein ausgeschlossen; die für den Ausgleich wesentlichste Versuchsbedingung — dass sich nämlich auf beiden Seiten der Membran äquivalente Mengen von H- und O-Ionen unmittelbar gegenüberstehen — ist nicht erfüllt.

3. Für eine Anregung bin ich Hrn. Luggin zu Dank verpflichtet und ich habe mich beeilt, derselben Folge zu leisten. Mit Recht vermutet Hr. Luggin, dass man durch Auswalzen mit anderem Metall solidere Blätter bekommen könne, als durch das Schlagen, wie es bei Herstellung des Blattgoldes angewendet wird. Die Hrn. Sy und Wagner in Berlin liefern nun eine 0,001 mm dicke Platinfolie, welche auf Silber gewalzt ist; das Ag lässt sich mit verdünnter  $\text{HNO}_3$  bequem abätzen, das Platin ist von grosser Gleichmässigkeit. Mit diesem Material habe ich folgende Versuche angestellt. Auf die eben geschliffene Seite eines kleinen Glastroges, der schon bei früheren Versuchen benutzt worden war<sup>1)</sup>), wurde über die kreisrunde Bohrung von 1,5 cm Durchmesser ein Stück der noch auf dem Silber befindlichen Platinfolie mit einer dünnen Siegellackschicht aufgekittet; auf den über die Oeffnung reichenden Rand des Metalles wurde wiederum mit einer dünnen Siegellackschicht eine Glasplatte mit der gleichen Bohrung von 1,5 cm Durchmesser gekittet. Nach völligem Erkalten des Siegellacks wurde die freie Silberschicht mit  $\text{HNO}_3$  gelöst und das Pt gewaschen.

1) Arons, l. c. p. 205.

Es zeigte sich, dass das Platin völlig undurchlässig für Licht war; unter dem Mikroskop erwies es sich bei mehr als hundertfacher Vergrösserung ausserordentlich homogen; nur wenn die ganze Fläche bei genauem Absuchen unter Benutzung des mikrometrisch verschiebbaren Objecttischchens keine irgendwie verdächtige Stelle zeigte, wurde die Membran für den Versuch verwendet. Bei diesem stand der erwähnte Glastrog in einem grösseren; in beide tauchte je eine gut platinirte Platinelectrode von  $15 \text{ cm}^2$  Fläche. Die Füllung mit Schwefelsäurelösung wurde möglichst gleichmässig vorgenommen, letzte Niveaunterschiede durch kleine Heber ausglichen, welche über Nacht den Inhalt beider Tröge verbanden.

Von den Platinelectroden führten die Leitungen zu einer Batterie von 2 oder 11 Accumulatoren; in die Leitung war zur Regulirung und Messung des Stromes ein Widerstandskasten und ein Westongalvanometer aufgenommen, das bei empfindlicher Schaltung etwa 15, bei weniger empfindlicher etwa 0,3 Ohm Widerstand besitzt. Vor Beginn der Versuchsreihen wurde der Widerstand zwischen den Endelectroden, so gut es ging, in der Wheatstone'schen Brücke mit Telephon gemessen. Die Versuchsreihe begann mit grossen Widerständen im äusseren Stromkreis; wo in der Tabelle neben dem gleichen Widerstandswert mehrere durch — getrennte Werthe für die Stromintensität angegeben sind, ist zwischen den Ablesungen je eine halbe Minute verstrichen; die erste Ablesung ist so gut wie möglich unmittelbar nach Stromschluss gemacht; das Galvanometer ist vorzüglich gedämpft, sein Zeiger macht schnell und fast ohne Schwingungen seinen Ausschlag. Nachdem durch Ausschalten von Widerstand und Uebergang zur stärkeren Batterie die höchsten gewünschten Stromstärken erreicht waren, wurden zur Controlle der Unveränderlichkeit der Membran einige Messungen mit geringen Stromstärken wiederholt.<sup>1)</sup> Darauf wurde die Membran durchstossen und entfernt und eine gleiche Reihe von Messungen vorgenommen. Endlich wurde in derselben Flüssigkeit eine Messungsreihe

1) Auf diesen Vorzug des Platins für unsere Versuche weist schon Daniel (l. c. p. 248) hin.

ausgeführt, wenn in ganz gleicher Weise wie vorher an Stelle der Platinfolie ein Platinblech von 0,1 mm Dicke über die Oeffnung des kleineren Troges gekittet war. Ich gebe das gesammte Beobachtungsmaterial für zwei Reihen mit sehr verschiedenen concentrirten Lösungen.

Tabelle I.

Etwa 5 Proc.  $H_2SO_4$ -Lösung. Widerstand zwischen den Endelectroden ca. 10 Ohm (sehr schlechtes Minimum im Telephon).  
Stromintensität (Milliamp.).

Nr.	Acc.	Ohm	Platinfolie	Freie Oeffnung	Platinblech 0,1 mm
1	2	10000	0,39	0,40	0,3—0,2—0,2
2		8000	0,48	0,49	0,82—0,25—0,22
3		5000	0,73—0,71	0,8—0,75	0,5—0,39—0,37
4		4000	0,92—0,87	1,0—0,95—0,92	0,63—0,45—0,42
5		2000	1,75—1,63—1,61	1,98—1,82—1,78	10,10—0,82—0,80
6		1000	3,2—2,93—2,91	3,9—3,4—3,21	2,0—1,47—1,35
7		500	5,7—4,95—4,80	7,6—6,15—5,63	3,0—2,3—2,14
8		200	10—9,5—9,5	17,5—12—11	5—4,5—4
9		100	17,5—13—12,5	34—22—21	9—5—5
10		50	28—17—15,5	65—40—40	13—7—6,5
11		20	40—19—18	150—83—82	16—11—10
12	11	1000	20—18—18	21—20—20	19—18—18
13		200	90—87—86	103—98—98	87,5—87—86
14		150	135—113—113	135—129—129	115—113—110
15		100	175—165—163	197—188—187	167—162—160
16		50	315—300—298	360—348—347	307—296—295
17	2	50	30—17,5—17,5	—	—

Bei Versuch 1—7 hat das Galvanometer einen Widerstand von 15 Ohm, bei den übrigen einen solchen von 0,3 Ohm. Die Tabelle zeigt bereits, dass die Stromintensität anfänglich (Versuch 1—4) fast die gleiche ist, ob die Oeffnung des kleineren Troges frei oder mit Platinfolie bedeckt ist; von Versuch 5—12 bleiben die Stromintensitäten bei Verschluss mit Platinfolie zwischen denen bei freier Oeffnung und bei Verschluss mit dickem Platinblech, bei wachsender Stromdichte den letzteren näherrückend; von 12—16 verhält sich die Platinfolie fast wie das dicke Blech. Nr. 17 zeigt, dass die Platinfolie durch die stärkeren Ströme nicht verändert ist.

Tabelle II.

$H_2SO_4$ -Lösung etwa 0,05 Proc. Widerstand zwischen den Endelectroden 310 Ohm. Stromintensität (Milliamp.).

Nr.	Acc.	Ohm	Platinfolie	Freie Oeffnung	Platinblech 0,1 mm
1	2	10000	0,34—0,32—0,31	0,39—0,38—0,38	0,29—0,20—0,18
2		8000	0,40—0,39—0,39	0,48—0,45—0,43	0,35—0,21—0,21
3		5000	0,60—0,55—0,55	0,71—0,69—0,67	0,5—0,32—0,31
4		4000	0,70—0,67—0,66	0,89—0,81—0,80	0,6—0,4—0,40
5		2000	1,2—1,08—1,06	1,6—1,4—1,38	1,05—0,7—0,69
6		1000	1,8—1,59—1,54	2,8—2,28—2,12	1,6—1,11—1,03
7		500	2,6—2,10—2,00	4,8—3,3—3,10	2,1—1,5—1,30
8		190	3,7—2,68—2,45	6,5—4,7—4,5	3,1—2,0—1,8
			5—3,25—2,85	9—6,9—6,8	4,5—2,5—2,18
9	0		—2,62—2,48	—6,75—6,73	—1,9—1,78
			—2,88—2,81	—6,71—6,70	—1,65
			—2,26—2,23	—6,70	
10	11	4000	4,65—4,32—4,31	4,88—4,73—4,72	4,65—4,31—4,28
11		2000	8,5—7,96—7,91 —7,91	9,2—8,72—8,71	8,1—7,78—7,72
12		690	18—18—17,5	20—20—20	17,5—17—17
13		200	35—34—34	39—38—38,0	35—34—33,5
14		0	55—54—54	65—63—63	55—54—54
15	2	10000	0,37—0,35—0,34	0,30—0,30—0,30	—
16		5000	0,65—0,60—0,60	0,63—0,60—0,59	—
17		1000	2,0—1,65—1,60	2,6—2,2—2,2	—
18	11	2000	8,5—7,93—7,90	9,3—8,73—8,73	—

Bei Versuch 1—11 und 15—18 hat das Galvanometer 15 Ohm, bei 12—14 0,3 Ohm Widerstand. Das Bild ist dasselbe wie in Tab. I; in den ersten Reihen finden wir mit und ohne Platinfolie ziemlich gleiche Werthe, während sich in den Versuchen 12—14 die Platinfolie vom dicken Blech nicht unterscheidet.

Die Versuche 15—18 zeigen wieder, dass die Folie sich nicht geändert hat.

Mann kann übrigens wenigstens angenähert die Werthe der verschiedenen Polarisationen berechnen. Bezeichnet  $w$  den gesamten Widerstand des Kreises, also den in der „Ohm“ überschriebenen Spalte angegebenen Werth vermehrt um den Widerstand der Tröge (10 bez. 310 Ohm) und des Galvanometers (15 bez. 0,3 Ohm), bezeichnet ferner  $A$  die electromotorische Kraft der Accumulatoren (4 bez. 22 Volt),  $E$ ,  $e$  und  $s$  die Werthe der Polarisation an den Endelectroden,

dem 0,1 mm dicken Platinblech und der Platinfolie, so ergibt jede Reihe der Tabellen folgende Werthe:

$$A - E = w i_{\text{frei}}, \quad A - E - e = w i_{\text{dick}}, \quad A - E - \varepsilon = w i_{\text{folie}}.$$

Bildet man diese Werthe und aus ihnen  $E$ ,  $E + e$  und  $E + \varepsilon$ , so kann man  $e$  und  $\varepsilon$  ableiten, wenn man von  $E + e$  und  $E + \varepsilon$  den Werth von  $E$  abzieht, der der Stromstärke entspricht, bei welcher  $E + e$  bez.  $E + \varepsilon$  beobachtet wurde; es ist das nicht immer das  $E$  der nämlichen Zeile in der Tabelle.

So erhalten wir aus Tab. I und II folgende Tab. III und IV, indem wir für  $i$  immer den nach einer Minute abgelesenen Werth wählen.

Tabelle III.

Nr.	$E$	$e$	$e$	$i_e$	$W_{\text{Ohm}}$
1	0	0,1	2,0	0,39	257
2	0,1	0,1	2,2	0,48	208
3	0,2	0,2	2,2	0,71	282
4	0,3	0,2	2,3	0,87	230
5	0,4	0,4	2,2	1,61	248
6	0,7	0,3	2,2	2,91	103
7	1,0	0,5	2,3	4,80	104
8	1,7	0,3	2,2	9,5	32
9	1,7	0,9	2,3	12,5	72
10	1,6	1,5	2,3	15,5	97
11	1,6	1,9	2,0	18	106
12				18	133
13				86	28
14	1,6	2,4	2,4	113	21
15				163	15
16				298	8

Tabelle IV.

Nr.	$E$	$e$	$e$	$i_e$	$W_{\text{Ohm}}$
1	0,1	0,7		2,1	0,31
2	0,4	0,6		2,2	0,39
3	0,5	0,6		2,3	0,55
4	0,6	0,6		2,1	0,66
5	0,9	0,6		1,9	1,06
6	1,2	1,1		1,9	1,54
7	1,4	1,2		2,0	2,00
8	1,7	1,3		2,0	2,45
9	1,8	1,7		2,1	2,62
10	1,7	1,7		1,7	4,31
11	1,8	1,8		2,4	7,91
12	2,0	2,5		3,0	17,5
13	2,6	2,0		2,3	34
14	2,5	2,7		2,7	54
15	0,9	-0,4(!)(0,4)		—	0,84 (1180)
16	0,8	0,0 (0,3)		—	0,80 (500)
17	1,1	0,8 (0,7)		—	1,60 (437)
18	1,8	2,0		—	7,90 (253)

Namentlich die Werthe der Tab. IV zeigen, wie wenig genau die Messungen sind; doch zeigt die Spalte  $E$ , dass die Schwankungen in der so verdünnten Lösung wesentlich an den platinirten Electroden zu suchen sind. Sehr bemerkbar macht sich in Tab. IV Versuch 15 der negative (!) Werth von  $e$ ; die Stromintensität fiel mit unbedeckter Oeffnung etwas kleiner aus, als bei der Bedeckung mit Platinfolie (vgl. Tab. II Versuch 15). Dass hierbei kein principieller Fehler vorliegt, erkennt man, wenn man die zeitlich am nächsten liegenden Beob-

achtungen nach Durchstossung der Folie mit den Versuchen 15, 16 und 17 der Spalte  $E + \epsilon$  combinirt, nämlich die Versuche 1, 3 und 6 der Spalte  $E$ ; dann ergeben sich statt der Werthe von  $\epsilon$  in 15, 16 und 17 die daneben in Klammern stehenden.

Die Tab. III und IV zeigen unmittelbar, wie bei geringen Stromdichten die Polarisation an der 0,001 mm dicken Folie weit hinter derjenigen an einem 0,1 mm dickem Blech zurückbleibt, sich dieser aber bei wachsender Stromdichte nähert, bis sie sich endlich gar nicht mehr von ihr unterscheidet.

In der mit  $w$  überschriebenen Spalte stehen die Werthe  $w = 1000 \epsilon / i_e$ , welche den Widerstand in Ohm bedeuten, der die Wirkung der Zwischenfolie ersetzen könnte. Auch hier finden wir die von Hrn. Luggin beobachtete Abnahme des „scheinbaren Widerstandes“, ohne dass sich aber die Erklärung des Hrn. Luggin durch Zerstörung der Membran anwenden liesse. Die Controllversuche zeigen, dass die Membran ungeändert geblieben ist.

4. Schon oben (p. 683) habe ich darauf hingewiesen, dass die Ueberlegung des Hrn. Luggin, durch welche er den geringen Anteil eines Diffusionsvorganges an der Leitung darzuthun sucht, wenn überhaupt zulässig, doch für die Deutung der zur Sprache stehenden Erscheinung nicht von Belang ist. Hr. Luggin sagt (p. 708): „Nach meiner Meinung kann man sich nämlich von einem solchen Ausgleich keine andere plausible Vorstellung bilden, als dass die vom Strome abgeschiedenen Gase durch die Membran diffundiren entsprechend dem Drucke, unter welchem sie abgeschieden werden.“

Dem gegenüber verweise ich auf die auch von Hrn. Luggin citirten Versuche Root's, über welche Helmholtz<sup>1)</sup> berichtet. Nach diesen Versuchen durchdringt *electrolytisch* an eine Pt-Platte von 0,02 mm Dicke herangebrachter H oder O<sup>2)</sup> diese Platte (20 mal dicker als unsere Folie) in

1) Helmholtz, Ges. Abh. 1. p. 835. 1882.

2) Hr. Luggin bemerkt p. 709: „Der Nachweis einer solchen Diffusion ist bisher nur für beträchtliche Wasserstoffpolarisationen an Metallen der Platingruppe gelungen.“ Er scheint zunächst übersehen zu haben, dass Helmholtz in der citirten Arbeit ausdrücklich hervorhebt, dass O mit derselben Schnelligkeit zur gegenüberliegenden Seite dringt wie H. Dafür, dass ähnliche Erscheinungen auch bei dem früher von

wenigen Minuten derart, dass sich an der entgegengesetzten Seite die betreffende Polarisation (H oder O) leicht nachweisen lässt. Die Wirkung bleibt aus, wenn das Gas *nicht* auf electrolytischem Wege an die Platte gebracht wird. Es ist also nicht der abgeschiedene Wasserstoff, der hier das Metall durchdringt.

Das wird um so plausibler, als sich in der Root'schen Untersuchung „die Wirkung von zwei Bunsen'schen Elementen nur unbedeutend grösser als von zwei Daniells zeigte“. Helmholtz sagt in Bezug hierauf: „Das letztere kann seinen Grund darin finden, dass bei eintretender electrolytischer Gasentwicklung die entweichenden Theile der Gase sich der Kraft entziehen, welche sie in das Platin hineindrängte und daher weitere Verstärkung der electromotorischen Kraft wohl die Wasserzersetzung vermehrt, aber nicht oder nur wenig die Eindrängung der Gase in das Platin steigert etc.“ Es handelt sich nicht um eine Diffusion von abgeschiedenen Gasen, die freilich sehr langsam verlaufen dürfte, sondern, um Helmholtz' Worte zu gebrauchen, um „eine electrische Kraft, welche die positiven Wasserstoffmoleküle in das Platin hineinpresst“. Dass für die O-Ionen von Root die gleiche Beobachtung gemacht wurde, habe ich bereits betont.

Welche Verstärkung muss der hier beschriebene Vorgang aber erfahren, wenn in die ausserordentlich dünne Folie von beiden Seiten die entgegengesetzt geladenen Ionen von H und O eindringen! Mehr als das: sinkt die Dicke der Folie unter einen gewissen Werth, so wird man von Kräften zwischen den Ionen und dem Metall ganz absehen und nur die Wirkung der entgegengesetzt geladenen H- und O-Ionen aufeinander zur Erklärung des Polarisationsausgleiches heranziehen können. Das ist die Auffassung, von der ich zu meinen ersten Ver-

---

mir benutzten Gold erwartet werden durften, führe ich nur die Arbeiten von Fromme (Wied. Ann. 30. p. 503 f. und p. 524. 1887) an. Ältere unmittelbare Beobachtungen führt Faraday in der VI. Reihe der Experimental Researches (§§ 611 und 612) an. In dieser Reihe, welche sich mit der katalytischen Wirkung von Platin bei der Knallgasverbrennung beschäftigt, finden sich zahlreiche Bemerkungen, die mutatis mutandis auf unsere Versuche angewendet werden können, z. B. §§ 619, 625 bis 628, 658.

suchen in dieser Frage geleitet wurde. Bisher kenne ich keine Thatsache, welche dieser Deutung der Polarisationserscheinungen an dünnen Metallmembranen widerspricht, während andererseits behauptet werden darf, dass unsere Erklärung, an Bekanntes anknüpfend, alle Erscheinungen auf diesem Gebiete ungezwungen darstellt.

Man kann unsere Anschaugung auch folgendermaassen aussprechen: Geht ein Strom in  $H_2SO_4$ -Lösung von einer Seite einer sehr dünnen Edelmetallplatte zur anderen, so beeinflussen sich bei mässigen Stromdichten die beiderseitigen Polarisationen in einer mit zunehmender Dicke rasch abnehmenden Stärke in der Weise, dass die Doppelschichten sich entweder gar nicht oder nur unvollkommen ausbilden. Bei zunehmender Stromdichte wird ein Punkt erreicht, bei welchem die herangeführten Ionen so zahlreich sind, dass sich trotz des Ausgleiches zwischen einer grossen Zahl derselben die Doppelschichten völlig ausbilden.

Die kritische Stromdichte ist nicht scharf definiert. Es scheint, als ob die völlige Herstellung der Doppelschichten innerhalb eines gewissen Intervalls plötzlich vor sich geht (Vorzüge). In dem Augenblick der Herstellung der Doppelschichten steigt die Potentialdifferenz auf den zur Wasserzerersetzung nöthigen Werth und die Entwicklung von Gasblasen wird beobachtet. Von diesem Augenblick an verhält sich die Folie wie ein dickes Metallblech — eine gegenseitige Beeinflussung der Polarisationen ist nicht mehr zu beobachten; vermutlich wird die Doppelschicht, wenn einmal ausgebildet, für Verluste nach der Metallseite hin durch Gewinn von der Flüssigkeit leicht ergänzt.

Ich habe diese Ausführungen, welche ich bereits in meiner letzten Mittheilung zur Erläuterung der früheren Luggin'schen Versuchsergebnisse gemacht habe, etwas zusammenhängender und ausführlicher wiederholt, weil Hr. Luggin in seiner Entgegnung sie als eine „Erklärung“ nicht anerkannte; ich hoffe, dass die neue Fassung alle Bedenken beseitigt.

6. *Ueber das magnetische Verhalten galvanischer Eisen-, Nickel- und Cobaltniederschläge;*  
*von W. Leick.*

**Einleitung.**

Es ist bekannt, dass Eisensorten, die nur wenig in ihrer chemischen Zusammensetzung voneinander abweichen, ein ganz verschiedenes magnetisches Verhalten zeigen können. Während aber Eisen- und Stahlsorten der verschiedensten Art auf ihre magnetischen Eigenschaften geprüft worden sind (ich erinnere nur an die eingehenden Untersuchungen Hopkinson's), ist das galvanisch niedergeschlagene Eisen verhältnismässig wenig untersucht worden, und die Angaben, welche sich darüber in der Literatur vorfinden, gehen zum Theil weit auseinander. Nur so viel scheint man mit einiger Sicherheit schliessen zu können, dass das Eisen, je nach den Lösungen, aus denen es niedergeschlagen wird, ein verschiedenes magnetisches Verhalten zeigt. Die meisten Forscher, so besonders Holz<sup>1)</sup> und Beetz<sup>2)</sup>, sprechen dem galvanischen Eisen eine bedeutende Coercitivkraft und eine grosse Härte zu. Der letztgenannte Forscher gibt ferner an, dass aus salmiakhaltigen Lösungen niedergeschlagenes Eisen in besonders hohem Grade des permanenten Magnetismus fähig sei, das aus salmiakfreien Lösungen gewonnene aber in geringerem Maasse. Andere Angaben dagegen stehen in einem entschiedenen Widerspruch zu diesen Ansichten. So sagt Krämer<sup>3)</sup>, dass aus Eisenchlorürösung niedergeschlagenes Eisen so weich sei, dass man es an den Rändern mit einem Messer schneiden könne.

Ferner gibt Klein<sup>4)</sup> an, dass Eisen, aus einer Mischung von Eisenvitriol und schwefelsaurer Ammoniaklösung niedergeschlagen, keinen permanenten Magnetismus zu besitzen

1) Holz, Pogg. Ann. 151. p. 69. 1874.

2) Beetz, Pogg. Ann. 111. p. 365. 1860; 152. p. 484. 1874.

3) Krämer, Dingl. polyt. Journ. 111. 1861.

4) Klein, Bull. de l'Acad. de St. Pétersbourg. 13. 1868.

scheine, und v. Jakobi<sup>1)</sup> glaubt, dass galvanisches Eisen sich wie weiches Eisen verhalte und zu Inductionsapparaten etc. verwendet werden könne.

Bei diesen verschiedenen und zum Theil sich widersprechenden Angaben schien es mir von Interesse zu sein, das magnetische Verhalten galvanischer Eisenniederschläge einer eingehenden Untersuchung zu unterwerfen und namentlich die Susceptibilität und specifische Magnetisirung desselben in absolutem Maasse auszudrücken, was meines Wissens bisher noch nicht geschehen ist. Es lag nahe, auch die dem Eisen verwandten Metalle, die des Ferromagnetismus fähig sind, wie Nickel und Cobalt, mit in den Bereich der Betrachtung zu ziehen.

Der eigentlichen Untersuchung aber mag eine kurze Beschreibung der Herstellung der galvanischen Niederschläge aus den benutzten Lösungen vorangehen, zumal da man eine ganze Reihe von Vorsichtsmaassregeln anwenden muss, um wirklich glänzende, metallische Niederschläge zu erhalten, während sich bei Nichtbeachtung derselben meist schwarze, nicht homogene Niederschläge bilden.

#### Herstellung der galvanischen Niederschläge.

Die Eisensalzlösungen, die bei der Herstellung galvanischer Niederschläge wohl am häufigsten angewandt werden, sind die Böttger'sche<sup>2)</sup> Lösung, bestehend aus schwefelsaurem Eisenoxydul oder Eisenchlorür mit Salmiak in concentrirten Lösungen, die von Stammer<sup>3)</sup>, ferner die Jakobi-Klein'sche Lösung aus Eisenvitriol und Bittersalz zusammengesetzt, und einige andere, von denen hier besonders eine salmiakhaltige Eisenvitriollösung erwähnt sein mag, bei der in einem halben Liter destillirtem Wasser 13 g Eisenvitriol und 6 g Salmiak enthalten sind.

Für die vorliegende Arbeit wurden Eisenniederschläge aus folgenden drei Lösungen dargestellt: 1. aus schwefelsaurem Eisenoxydul (Eisenvitriol  $\text{FeSO}_4 + 7\text{H}_2\text{O}$ ) mit und

1) v. Jakobi, Pogg. Ann. 149. p. 341. 1872.

2) Böttger, Polyt. Notizbl. I, Nr. 4 u. Pogg. Ann. 67. p. 117. 1846; Dingl. polyt. Journ. 99.

3) Stammer, Dingl. polyt. Journ. 161.

ohne Salmiak in verschiedenen Concentrationen, 2. aus Eisen-chlorür ( $\text{FeCl}_2 + 4\text{H}_2\text{O}$ ) ebenfalls mit und ohne Salmiak, 3. aus Eisenammoniumsulfat. Für die Nickelniederschläge wurde Nickel-ammoniumsulfat und für die Cobaltniederschläge Cobaltosulfat benutzt.

Es stellte sich nun bei allen Versuchen als absolut erforderlich heraus, dass die benutzten Krystalle chemisch rein sein mussten, wenn glatte Niederschläge erzielt werden sollten. Hatten die Salze längere Zeit gestanden, so wurden sie meist durch Verwitterung trübe und unbrauchbar und mussten durch Umkristallisiren gereinigt werden. Es mag gleich hier, um Irrthümer auszuschliessen, erwähnt werden, dass nicht selbständige Platten von galvanischem Eisen untersucht wurden, sondern lediglich galvanische Metallüberzüge, die in verschiedenen dicken Schichten auf der Kathode niedergeschlagen wurden. Letztere bestand bei allen Versuchen aus cylindrischen Messing- oder Kupferstäben von ungefähr 12 cm Länge und einem Durchmesser von 2—4 mm. Als Anoden wurden Platten benutzt, welche bei Eisenniederschlägen aus reinem Eisen, bei Nickel- und Cobaltniederschlägen aus Nickel, bez. Cobalt bestanden. Es versteht sich von selbst, dass positive wie negative Electrode vor dem Gebrauche auf das sorgfältigste gereinigt werden musste. Namentlich ist die absolute Reinheit der Kathode aber zum guten Gelingen der Niederschläge unbedingt erforderlich.

Die Electrolyse der Eisensalze wurde dann in folgender Weise ausgeführt. Zwei mit der betreffenden Lösung gefüllte Gläser standen durch eine gebogene Glasröhre voll gleicher Flüssigkeit, die beiderseits mit Pergamentpapier verschlossen war, in Verbindung. In das eine Glas tauchte die positive, in das andere die negative Electrode. Bei einer Anzahl von Versuchen wurden die beiden Gläser durch eine U-förmig gebogene Röhre ersetzt, in deren einen Schenkel die Anode, in deren anderen die Kathode hineingebracht wurde. Doch durfte bei dieser Anordnung die Zeit der Electrolyse nicht allzu lange ausgedehnt werden, da sonst infolge der Wanderung der Ionen die Flüssigkeiten in den beiden Armen der Röhre sich austauschten und an der Kathode sich ein schlammiger Niederschlag bildete. Für die meisten Stäbe jedoch, deren

Herstellung weniger als eine Stunde Zeit erforderte, konnte diese Methode unbedenklich in Anwendung gebracht werden. Als Stromerzeuger wurden ausschliesslich Daniell'sche oder Bunsen'sche Elemente benutzt, ausserdem aber in den Stromkreis für gewöhnlich noch ein Ampèremeter zur Messung der Stromintensität und ein Regulirwiderstand eingeschaltet.

Die grössere Anzahl der Niederschläge wurde bei gewöhnlicher Zimmertemperatur hergestellt. Bei einigen Versuchen aber wurde die zu electrolysirende Flüssigkeit in einer Kältemischung bis nahe auf  $0^{\circ}$  abgekühlt. Die Niederschläge schienen dann etwas glatter zu werden.<sup>1)</sup> Immerhin aber war der Unterschied so gering, dass ich das bessere Ausscheiden des Metalles bei niedriger Temperatur nicht als unbedingtes Gesetz hinzustellen wage.

Was die Concentration der Lösungen anbetrifft, so benutzte ich vielfach die oben angeführte, die 13 g Eisenvitriol und 6 g Salmiak in einem halben Liter Wasser enthält. Doch habe ich auch aus ganz concentrirten und aus ganz verdünnten Eisensalzlösungen gute Niederschläge erhalten, sodass meiner Ansicht nach zu dem Gelingen der Metallüberzüge die Concentration der verwandten Lösung von verhältnissmässig unterordneter Bedeutung ist.

Eine weit wichtigere Rolle aber als Temperatur und Concentration spielt die bei der Electrolyse benutzte Stromstärke. Bei ganz geringen Intensitäten bildeten sich die Niederschläge sehr langsam und wurden oft, wahrscheinlich infolge der allmählichen Verunreinigung der Flüssigkeit, schwarz und schlammig. Am besten erwies sich für die Eisenniederschläge eine Stromstärke von etwa 0,1—0,2 Amp. Bei stärkeren Strömen störte die lebhafte Wasserstoffentwickelung an der Kathode, und das Metall, welches sich niederschlug, war zwar glänzend und rein, aber wenig cohärent und von körniger oder pulverförmiger Structur; bei längerem Electrolysiren lösten sich sogar kleine Stücke und Streifen des Metalles von der Kathode ab. Die Untersuchung solcher Stückchen ergab, dass sie durchweg äusserst spröde und so hart waren, dass man mit ihnen sogar gewöhnliches Glas (Härte etwa 5) zu ritzen vermochte.

1) Vgl. Koepsel, Wied. Ann. 26. p. 478. 1885.

Für Nickel und Cobalt waren die Stromdichten, bei denen ich die besten Niederschläge erhielt, wesentlich grösser als beim Eisen, überhaupt mussten wegen der starken Polarisation des Nickels<sup>1)</sup> stärkere Ströme verwandt werden.

Schliesslich versuchte ich noch, in ähnlicher Weise Niederschläge von Nickeleisen aus einer Mischung von Nickelammoniumsulfat und Eisenvitriol herzustellen. Als Anoden verwandte ich aufeinandergelegte oder nebeneinander gestellte Platten von reinem Eisen und Nickel. Die Niederschläge, welche ich so auf der Kathode erhielt, waren gut zusammenhängend und metallisch glänzend und enthielten thatsächlich, wie die Untersuchung ergab, Eisen und Nickel. In entsprechender Weise gelang es mir, aus einer Mischung von Cobaltoxylat und Eisenvitriol Cobalteisen darzustellen.

#### **Anordnung und Methode.**

Die Anordnung der Versuche, im wesentlichen der Methode von Joh. Müller<sup>2)</sup> entsprechend, war folgende. Zu beiden Seiten eines Wiedemann'schen aperiodischen Spiegelgalvanometers waren zwei einander möglichst gleiche Drahtspiralen von bekannten Dimensionen aufgestellt, durch welche hintereinander der zur Magnetisirung benutzte und von mehreren Bunsen'schen Elementen erzeugte Strom hindurchgeschickt werden konnte. So wurde die Ablenkung, die die Rolle für sich allein auf das Galvanometer ausüben würde, aufgehoben, oder doch wenigstens auf ein Minimum beschränkt. Das Galvanometer selbst wurde mittels eines äusserst zuverlässigen Ampèremeters von Carpentier in Paris auf Ampère geraicht. Ausserdem befand sich in dem Stromkreis noch ein Regulirwiderstand von 0,1—5000 Ohm, welcher in bequemer Weise eine Änderung der Stromstärke ermöglichte. Der zu untersuchende Kupfer- bez. Messingstab wurde nun mitsamt dem Eisenüberzug, der durchschnittlich eine Länge von 4 cm hatte, bis in die Mitte der einen Rolle gebracht und die Ablenkung beobachtet, welche durch das Eisen in der ersten Hauptlage

1) Vgl. E. Vogel, „Ueber die galvanische Polarisation von Nickel, Cobalt und Eisen“. Inaug.-Dissert. Greifswald 1895; ferner Beibl. 1896.

2) Vgl. Müller-Pouillet, Lehrb. der Phys. 1889.

bei bekannter Stromstärke hervorgerufen wurde. Die Scala des Fernrohres befand sich in einer Entfernung von 226 cm vom Spiegel des Instrumentes.

Von der vollständigen Anwendbarkeit dieser Anordnung überzeugte ich mich dadurch, dass ich für mehrere Stäbe weichen Eisens in verschiedenen Entfernungen vom Galvanometer die temporären magnetischen Momente ermittelte und gut übereinstimmende Resultate erhielt.

So konnte ich denn zu der Untersuchung der galvanischen Eisenniederschläge übergehen. Zuvor aber noch einige Worte über die Factoren, welche bestimmt werden sollten, und über etwaige Fehlerquellen, die aus der Anordnung der Versuche entstehen könnten. Wird ein Eisenstab in ein magnetisches Feld, etwa in eine von einem electrischen Strome durchflossene Drahtspirale gebracht, so wird derselbe magnetisch und die Grösse seiner Magnetisirung ist von der Intensität des benutzten Stromes abhängig. Es zeigt sich aber, dass mit wachsender Feldstärke die Magnetisation nicht ins Unbegrenzte zunimmt, sondern sich allmählich einer oberen Grenze nähert, die bei weichem Eisen viel schneller erreicht wird, als bei hartem Stahl. Die durch geeignete Messungen erhaltenen Zahlenwerthe der magnetisirenden Kraft und der Magnetisation kann man zum Aufzeichnen von Curven benutzen, indem man die Feldstärken als Abscissen, die zugehörigen specifischen Magnetisirungen aber als Ordinaten aufträgt. Zur besseren Vergleichung der verschiedenen Resultate schien es mir angebracht, alle Messungen im absoluten C.-G.-S.-Maasssystem zu geben. Zu diesem Zwecke ist zunächst die Feldstärke im Innern der Magnetisirungsspirale zu berechnen. Man erhält dieselbe bekanntlich aus der Formel

$$H = 4\pi n i \cdot \frac{l}{\sqrt{r^2 + l^2}},$$

wo  $n$  die Zahl der Drahtwindungen pro Centimeter,  $2l$  die Länge und  $r$  den Radius der Spirale bedeutet. Die Intensität des electrischen Stromes,  $i$ , ist dabei in absoluten Einheiten zu messen, wobei zu berücksichtigen ist, dass 10 Amp. eine electromagnetische Einheit der Stromstärke bedeuten. Bei der von mir benutzten Magnetisirungsrolle betrug  $n = 14,5$

und der Factor

$$\frac{l}{\sqrt{r^2 + l^2}} = 0,996,$$

sodass also ein Strom von 1 Amp. einer Feldstärke von etwa 18 absoluten Einheiten entspricht. Da die Induction der Magnetisirungsspirale durch die Compensationsspirale aufgehoben wurde, so kam es nur darauf an, die Feldstärke  $H$  und die in der Arbeit mit  $J$  bezeichnete Grösse der Magnetisation, d. h. die specifische Magnetisirung des Eisens zu suchen. Bei der Bestimmung von  $J$  beachte man, dass es zugleich das auf die Volumeneinheit reducire magnetische Moment darstellt. Das Moment eines Stabes ist aber leicht aus der Ablenkung der Galvanometernadel nach der Formel:

$$M = \frac{T}{2} \left( \frac{r^3 \operatorname{tg} \alpha + r_1^3 \operatorname{tg} \alpha_1}{r^2 - r_1^2} \right),$$

oder für weitere Entfernungen auch aus der Gleichung

$$M = \frac{T}{2} r^3 \left( 1 - 2 \frac{l^2}{r^2} \right) \cdot \operatorname{tg} \alpha$$

zu bestimmen, wo  $T$  die Horizontalcomponente des Erdmagnetismus und  $l$  den Polabstand bedeuten. Sind so die Grössen  $H$  und  $J$  berechnet, so findet man aus der Gleichung  $J = \pi H$  leicht  $\pi$ , d. h. die Magnetisirungsfunktion oder Susceptibilität, und aus  $\mu = 1 + 4\pi\pi \mu$ , d. h. die Permeabilität des Eisens.

Da es für alle folgenden Untersuchungen von Wichtigkeit war zu wissen, ob nicht vielleicht das Material der Kathode auf die niedergeschlagenen Eisenmassen irgend welchen Einfluss hervorrief, so wurden unter möglichst gleichen Bedingungen Metallüberzüge auf einem Kupfer-, einem Messing- und einem Kohlenstabe hergestellt. Es zeigte sich nun ein vollständig übereinstimmendes Verhalten dieser drei Stäbe, sodass eine Beeinflussung der Niederschläge durch das Material der Kathode als ausgeschlossen erscheint. Ferner war darauf zu achten, ob nicht etwa die Kupfer- und Messingstäbe schon für sich allein einen Ausschlag der Galvanometernadel ergeben würden. Allerdings beobachtete ich, dass bei starken magnetisirenden Kräften die blossen Stäbe, wahrscheinlich infolge geringer

Beimengungen von Eisen, eine wenn auch sehr kleine Ablenkung der Nadel hervorbrachten. Diese Wirkung war aber bei schwachen inducirenden Kräften so gering, dass sie unbedenklich ausser Acht gelassen werden konnte. Wo aber grössere Stromintensitäten angewendet wurden, musste ein Correctionsglied angebracht werden, welches durch die Ablenkung, die der Kupferstab allein verursacht, gegeben ist. Nachdem so etwaige Bedenken beseitigt waren, konnte ich an die Ausführung der eigentlichen Messungen gehen.

#### Magnetisches Verhalten der Eisenniederschläge.

##### a. Niederschläge aus Eisenvitriol.

Die aus schwefelsaurem Eisenoxydul gewonnenen Niederschläge zeigten von vornherein ziemlich bedeutenden permanenten Magnetismus. Aus dem Electrolyt entfernt und in die Magnetisirungsspirale gebracht, verursachten sie, ohne magnetisirt zu sein, eine Ablenkung der Nadel, die dem Gewichte der Niederschläge sehr nahe proportional war. So ergab beispielsweise ein Stab mit 11 mg Eisen eine ursprüngliche Ablenkung von sieben Scalentheilen, zwei andere von 41 und 60 mg Gewicht, aus derselben Lösung hergestellt, einen Ausschlag von 24 bez. 36 Scalentheilen. Dieselbe Erscheinung beobachtete ich im weiteren Verlauf der Untersuchungen bei allen anderen Stäben in mehr oder minder hohem Grade. Es genügt also schon die richtende Kraft des Erdmagnetismus, um die Eisenniederschläge bei ihrer Entstehung zu beeinflussen und ihnen ein dauerndes magnetisches Moment zu verleihen. Für die weiteren Versuche stellte ich zunächst drei Eisenniederschläge aus einer salmiakhaltigen Lösung her, die alle angenähert dieselbe Länge besaßen, gleichmässig metallisch glänzten und so cohärent waren, dass man mit der Lupe keine Unregelmässigkeiten in der Structur erkennen konnte. Alle drei waren auf Messingstäbe niedergeschlagen und hatten ein Gewicht von 4 bez. 16 und 60 mg. In den nachfolgenden Tabellen sind diese Stäbe der Reihe nach mit I, II und III bezeichnet.

Tabelle 1 (Stab I).<sup>1)</sup>

<i>i</i>	<i>H</i>	<i>p</i>	<i>J</i>
0	0	-1	-94
0,2	3,6	0	0
0,4	7,2	1	+94
0,6	10,8	2	188
0,8	14,4	3	282
1,0	18	3,9	366
1,2	21,6	5,0	469
1,4	25,2	6,0	562
1,6	28,8	7,2	677
1,8	32,4	8,1	761
2,0	36	9,0	846
2,2	39,6	9,7	912
2,6	46,8	11,1	1043
3,0	54	12,4	1156
4,0	72	14,5	1363
5,0	90	16	1500

Die erste Verticalreihe enthält unter der Rubrik *i* die benutzten Stromintensitäten in Ampère ausgedrückt, die zweite unter *H* die Feldstärken im absoluten Maass, die dritte unter *p* den Ausschlag der Galvanometernadel und die vierte schliesslich die specifische Magnetisirung des Eisens ebenfalls im C.-G.-S.-System. Man ersieht aus der Tabelle, dass etwa bis zu einer Feldstärke von 40 Einheiten die Magnetisation des Eisens ziemlich proportional mit der Stromintensität wächst. Später steigt die specifische Magnetisirung langsamer an, ohne sich jedoch schon merkbar asymptotisch einer oberen Grenze zu nähern. Selbst bei einer Feldstärke von  $90 \text{ cm}^{-1/2} \text{ g}^{1/2} \text{ sec}^{-1}$  ist der Sättigungspunkt noch nicht erreicht, während man bei weichem Eisen, wie es beispielsweise zu Inductionsapparaten benutzt wird, schon mit einer Feldstärke von zehn Einheiten der Sättigung ziemlich nahe kommt. Das galvanische Eisen gleicht also in dieser Beziehung mehr dem harten Stahl, als dem weichen Eisen. Die Werthe für die Magnetisirungsfunktion  $\alpha$  sind für die in der Tabelle angegebenen Feldstärken der Reihe nach folgende:

$H = 7,2$	$10,8$	$14,4$	$18$	$21,6$
$\alpha = 13$	$17,4$	$19,6$	$20,3$	$21,7$
$H = 25,2$	$28,2$	$32,4$	$36$	$39,6$
$\alpha = 22,3$	$23,5$	$23,5$	$23,5$	$23,0$
$H = 46,8$	$54$	$72$	$90$	
$\alpha = 22,3$	$21,4$	$18,9$	$16,7$	

1) Vgl. die graphische Darstellung am Ende der Arbeit.

Diese Werthe sind im allgemeinen etwas höher, als die entsprechenden für Gusseisen. Für weiches Eisen dagegen ist bei geringer Feldstärke die Susceptibilität weit grösser, bei starken magnetisirenden Kräften ungefähr ebenso gross, wie die des galvanischen Eisens. Ueberhaupt ist bei letzterem das Maximum von  $\alpha$ , das für weiches Eisen bei einer Feldstärke von etwa 5, hier aber bei einer solchen von 35 Einheiten liegt, lange nicht so stark ausgeprägt, als beim weichen Eisen. Dagegen erreicht in starken Feldern die specifische Magnetisirung des galvanischen Eisens fast ebenso hohe Werthe, wie die des Schmiedeeisens. Ganz analog dem Stabe I zeigte sich das magnetische Verhalten von II und III, wie es aus den nachfolgenden Tabellen zur Genüge ersichtlich ist:

Tabelle 2 (Stab II).

$i$	$H$	$p$	$J$	$\alpha$
0,5	9	24	149	16,6
0,8	14,4	54	335	23,3
1,3	23,4	102	623	27,0
2,0	36	130	806	22,3
3,0	54	171	1060	19,6
3,5	63	190	1190	17,3
4,2	75,6	214	1320	17,5

Tabelle 3 (Stab III).

$i$	$H$	$p$	$J$	$\alpha$
0,5	9	109	223	24,8
0,8	14,4	226	361	25,2
1,3	23,4	421	670	28,6
2,0	36	498	797	22,1
3,0	54	650	1040	19,3

Bei beiden Stäben wurde ferner auch das permanente magnetische Moment untersucht, und es ergab sich, dass das galvanische Eisen eine ausserordentlich hohe Coercitivkraft besitzt.

Nachdem Stab II und III mit einer Feldstärke von 54 Einheiten magnetisirt worden waren, ergab sich

	II	III
Tempor. Mom.	171 <sup>p</sup>	650 <sup>p</sup>
Perman. "	111 <sup>p</sup>	407 <sup>p</sup>

Das Verhältniss vom temporären zum permanenten Magnetismus ist also bei II = 1,54, bei III = 1,58. Nach mehr-

maligem heftigen Erschüttern der Stäbe betragen die Ausschläge für das permanente magnetische Moment bei II der Reihe nach 110, 109, 109, 109, bei III 403, 402, 400, 400 Scth. Nach 21 Tagen gab eine Wiederholung der Messungen 109 bez. 399<sup>r</sup>. Es zeigt sich somit, dass der permanente Magnetismus des galvanischen Eisens fast gar nicht durch Erschüttern oder Liegen des Stabes geschwächt wird. Es mag hier noch eine weitere Thatsache angeführt werden, aus der man ebenfalls ersieht, dass dem galvanischen Eisen eine hohe Coercitivkraft zukommt. Bei der Electrolyse einer salmiakhaltigen Eisenvitriollösung unter Anwendung eines stärkeren Stromes hatte sich eine wenig zusammenhängende Eisen-schicht gebildet, sodass kleine Stücke derselben vorsichtig mit dem Messer abgelöst werden konnten. Auf diese Weise erhielt ich eine glänzende Eisenlamelle von 17 mm Länge, 2 mm Breite und einem Gewicht von beinahe 7 mg.

An einem Electromagneten magnetisiert, ergab dies Eisen einen specifischen Magnetismus pro Masseneinheit = 48,5 cm  $\frac{3}{4}$  g  $^{-1/2}$  sec  $^{-1}$ , während nach F. Kohlrausch<sup>1)</sup> das Moment gewöhnlicher Stahlmagnete etwa 40, das der besten langgestreckten Magnete bis 100 absolute Einheiten pro Grammmasse beträgt.

Bei allen diesen Versuchen wurde der magnetisirende Strom nicht plötzlich geschlossen oder unterbrochen, sondern seine Intensität beim Schliessen ganz allmählich von Null bis zu der gewünschten Stärke gesteigert, beim Oeffnen ebenso allmählich wieder auf Null heruntergebracht. Indessen zeigte sich diese Vorsichtsmaassregel, die beim Magnetisiren dickerer Eisenstäbe nie ausser Acht gelassen werden darf, bei den Niederschlägen, die höchstens eine Dicke von 0,02 mm erreichten, als überflüssig, indem der Ausschlag der Galvano-meternadel derselbe blieb, ob nun der Strom plötzlich oder allmählich geschlossen oder geöffnet wurde.

Die aus salmiakfreien Eisenvitriollösungen hergestellten Niederschläge zeigten ein etwas geringeres temporäres und permanentes Moment als die Stäbe I—III. Ich möchte aber diese Erscheinung, die Beetz<sup>2)</sup> schon zum Theil angeführt hat, lediglich den ungünstigeren Structurverhältnissen der

1) F. Kohlrausch, Leitfaden d. prakt. Physik 1892.

2) Beetz, Pogg. Ann. 111 u. 152.

Niederschläge aus salmiakfreien Lösungen zuschreiben. Diese Stäbe zeigten sich nämlich lange nicht so homogen und glänzend, sodass daraus, vielleicht auch durch die Bildung von Folgepunkten, die schon Beetz<sup>1)</sup> in ähnlichen Fällen beobachtet hat, der geringere specifische Magnetismus erklärliech ist.

Was mich in dieser Ansicht noch bestärkt hat, ist der Umstand, dass sehr dünne Niederschläge aus salmiakfreien Eisenvitriollösungen, die bei der kurzen Dauer der Electrolyse glatt und gleichmässig ausgefallen waren, sehr angenähert daselbe Verhalten hinsichtlich des temporären und permanenten Magnetismus zeigten, wie die aus salmiakhaltigen Lösungen gewonnenen Niederschläge. Bei allen Stäben aber beobachtete ich eine Erscheinung, die ich hier kurz erwähnen möchte. Je dünner nämlich die Metallüberzüge waren — und bei einigen betrug die aus den Dimensionen und dem Gewichte berechnete Dicke nur 0,001—0,01 mm — um so mehr näherte sich das Verhältniss des temporären zum permanenten Magnetismus der Eins. So gab ein ganz dünner Niederschlag von noch nicht 1,5 mg Gewicht temporär einen höchsten Ausschlag von 7,5, permanent aber eine Ablenkung von 7,3 Seth. Dieselbe Erscheinung ist schon in der Abhandlung von Beetz:<sup>2)</sup> „Ueber die inneren Vorgänge, welche die Magnetisirung bedingen“, erwähnt und unter der Annahme drehbarer Molekularmagnete erklärt worden.

#### b. Niederschläge aus Eisenchlorürlösung.

Die Herstellung der Metallüberzüge aus Eisenchlorürlösung bot etwas grössere Schwierigkeiten wahrscheinlich deswegen, weil die Krystalle schwerer frisch zu erhalten sind. Sie verwittern leicht, trüben dann die Lösung und geben zu einem schwarzen, schlammigen Niederschlag Veranlassung. Besonders leicht werden die Niederschläge auf der, der Anode zugekehrten Seite der Kathode schlecht und unhomogen, eine Erscheinung, die sich später auch bei den Nickelniederschlägen zeigte. Am eingehendsten wurden die folgenden drei Stäbe untersucht, die sämmtlich glatt und homogen waren, wenn sie auch nicht ganz den lebhaften Glanz der Stäbe I—III er-

1) Beetz, Pogg. Ann. 152. p. 484. 1874.

2) Beetz, Pogg. Ann. 111. p. 365. 1860.

reichten: Stab IV 10 mg Eisen aus Eisenchlorürlösung mit Salmiak, Stab V 13,9 mg und Stab VI 40,1 mg *Fe* aus *FeCl<sub>3</sub>* ohne Salmiak. Das magnetische Verhalten ist aus den folgenden Tabellen ersichtlich.

Tabelle 4 (Stab IV).

<i>i</i>	<i>H</i>	<i>p</i>	<i>J</i>	<i>x</i>
0,2	3,6	3	22	6,1
0,4	7,2	12	89	12,4
0,6	10,8	20	148	13,8
0,8	14,4	31	229	15,9
1,0	18	50	370	20,5
1,2	21,6	65	481	
1,4	25,2	75	555	22,0
1,6	28,8	86	636	22,1
1,8	32,4	99	733	
2,0	36	110	814	22,6
2,2	39,6	120	888	22,4
2,6	46,8	134	992	21,2
3,0	54	151	1120	20,9
0	0	84	622	

Tabelle 5 (Stab V).

<i>i</i>	<i>H</i>	<i>p</i>	<i>J</i>	<i>x</i>
0,2	3,6	5	26	7,2
0,4	7,2	20	143	14,7
1,0	18	53	281	15,6
1,4	25,2	80	424	16,8
2,0	36	114	604	16,8
2,6	46,8	145	769	16,3
3,0	54	156	827	15,8
3,5	63	185	981	15,5
4,0	72	220	1166	16,2
5,0	90	250	1325	14,7

Tabelle 6 (Stab VI).

<i>i</i>	<i>H</i>	<i>p</i>	<i>J</i>	<i>x</i>
0,2	3,6	10	19	5,3
0,4	7,2	45	83	11,5
0,6	10,8	69	128	11,9
0,8	14,4	110	205	14,7
1,0	18	150	279	15,5
1,4	25,2	210	391	15,6
2,0	36	330	614	17,0
2,2	39,6	365	679	17,1
3,0	54	448	833	15,4
0	0	290	428	

Es folgt aus den Tabellen, dass auch bei diesem Eisen von einer gewissen Stromstärke an die Ausschläge ziemlich proportional der magnetisirenden Kraft zunehmen, ohne auch hier vollständig den Sättigungspunkt zu erreichen, wenn auch die Annäherung an denselben deutlich erkennbar ist. Das Moment der Stäbe V und VI ist pro Masseneinheit einander ziemlich gleich, das von Stab IV dagegen ist etwas grösser. Ueberhaupt scheint bei sonst gleichem Material die specifische Magnetisirung um so höhere Werthe zu erreichen, je dünner die Niederschläge sind, was wohl seinen Grund in der leichteren Durchmagnetisirung haben mag. Ausserdem kann bei dickeren Schichten die specifische Magnetisirung durch Selbstinduction geschwächt werden.

Die Ausschläge für die Stäbe IV, V und VI sind auf dieselbe Entfernung von der Galvanometernadel bezogen, können also direct untereinander verglichen werden. Eine Nebeneinanderstellung der Stäbe I—III mit IV—VI zeigt ferner, dass die aus Eisenvitriollösung hergestellten Niederschläge ein etwas höheres temporäres magnetisches Moment besitzen, als die aus Eisenchlorür gewonnenen. Infolge dessen sind auch die Werthe für die Susceptibilität der Eisenchlorürstäbe und für ihre Permeabilität, die in den Tabellen nicht mit angegeben ist, sich aber leicht aus der Formel  $\mu = 1 + 4\pi x$  ergeben würde, etwas kleiner, als die entsprechenden Werthe der Stäbe I—III. Der permanente Magnetismus von IV, V und VI ist ebenfalls etwas geringer, als bei den Niederschlägen aus Eisenvitriollösung, immerhin aber noch recht bedeutend und auch durch Erschüttern wenig oder gar nicht zu schwächen.

Es fällt vielleicht auf, dass alle vorstehenden Tabellen mit einer verhältnissmässig hohen Feldstärke beginnen, bei der weiches Eisen schon ein Drittel oder die Hälfte seines höchsten specifischen Magnetismus erreicht haben würde. Der Grund hierfür liegt darin, dass die galvanischen Stäbe, wie schon oben erwähnt wurde, gleich von vornherein einen permanenten Magnetismus zeigten, der erst durch eine Feldstärke von mehreren Einheiten aufgehoben werden konnte.

Um den Einfluss sehr geringer magnetisirender Kräfte noch beobachten zu können, beschloss ich, einige Stäbe durch Ausglühen unmagnetisch zu machen. Anfangs stellten sich

dem Schwierigkeiten entgegen, da durch die ungleichmässige Ausdehnung des Eisens und des Kupfers, auf dem es niedergeschlagen war, der Metallüberzug leicht Sprünge bekam, oder kleine Stückchen des Eisens sich loslösten, sodass ein Vergleich mit dem ungeglühten Stabe illusorisch wurde. Endlich gelang es mir jedoch, den Stab IV durch ganz allmähliches Glühen in Kreidepulver seines permanenten Magnetismus zu berauben, ohne dass die Homogenität des Niederschlages dadurch gelitten hätte. Das magnetische Verhalten dieses geblühten Stabes ist aus der folgenden Tabelle zu ersehen und kann direct mit der Tabelle IV, die das Verhalten desselben Stabes vor dem Glühen gibt, verglichen werden.

Tabelle 7<sup>1)</sup> (Stab IV geblüht).

<i>i</i>	<i>H</i>	<i>p</i>	<i>J</i>	<i>x</i>
0	0	0	0	—
0,05	0,9	21	155	172
0,1	1,8	35	259	144
0,2	3,6	60	444	123
0,6	10,8	77	570	53
0,9	16,2	91	673	41,5
1,2	21,6	109	807	37,4
1,5	27	120	888	32,9
2,0	36	143	1058	29,3
3,0	54	180	1332	24,9
3,5	63	185	1369	21,7
4,0	72	190	1406	19,5
5,0	90	195	1443	16,0
0	0	118	873	—

Man sieht also, dass für schwache magnetisirende Kräfte die Magnetisirung schneller als die Feldstärke wächst und bedeutend höhere Werthe erreicht, als für den ungeblühten Stab, sodass der Niederschlag jetzt bei einer Stromintensität von 0,2 Amp. denselben Ausschlag giebt, wie früher bei einem Strome von 1,1 Amp. Ueberhaupt bleiben die magnetischen Momente des geblühten Stabes stets oberhalb der Momente des ungeblühten, wenn auch mit wachsenden Stromstärken die Unterschiede immer geringer werden. Die Susceptibilität ist

1) Siehe die graphische Darstellung am Schlusse der Arbeit.

ebenfalls viel grösser, als die der übrigen Niederschläge und erreicht ungefähr dieselben Werthe, wie für weiches Eisen. Die Annäherung an den Sättigungspunkt ist deutlich erkennbar. Auffallend bleibt der hohe permanente Magnetismus, der durch das Glühen gar nicht gelitten zu haben schien, im Gegentheil eher grösser geworden war, als er zuvor gewesen.

c. Niederschläge aus Eisenammoniumsulfat.

Die dritte Art von Niederschlägen, welche untersucht wurden, waren aus einer Lösung von Eisenammoniumsulfat hergestellt, zeigten starken Metallglanz und hatten ein Gewicht von 4 (Stab VII), resp. 21 mgr (Stab VIII). Das magnetische Verhalten ist dem der beiden vorher betrachteten Eisensorten ganz entsprechend; die temporären und permanenten Momente sind nur wenig kleiner, als die entsprechenden Werthe für Niederschläge aus Eisenvitriollösung. Der permanente Magnetismus beträgt nur ein Drittel des temporären, auffallend ist aber, wie schwer der ursprüngliche Magnetismus durch einen entgegengesetzt gerichteten Strom aufgehoben wird. So ist bei Stab VII erst durch einen Strom von 1 Amp., d. h. durch eine Feldstärke von über 15 Einheiten, der permanente ursprüngliche Magnetismus ganz vernichtet. Das weitere ersieht man aus den Tabellen.

Tabelle 8 (Stab VII).

<i>i</i>	<i>H</i>	<i>p</i>	<i>J</i>	<i>x</i>
0,0	0	-1,2	-258	—
0,2	3,6	-1,0	-215	—
0,5	9	-0,4	-92	—
0,8	14,4	-0,2	-46	—
1,0	18	+0,1	+23	1,3
1,2	21,6	+0,2	46	
1,4	25,2	0,6	139	5,5
2,0	36	2,0	430	11,9
2,5	45	2,3	495	11,0
3,0	54	3,1	667	12,4
3,5	63	5,0	1078	17,0
4,48	80	6,0	1289	16,1
0	0	2,0	430	—

Tabelle 9 (Stab VIII).

<i>i</i>	<i>H</i>	<i>p</i>	<i>J</i>	<i>x</i>
0	0	4,1	168	—
0,2	8,6	4,2	172	47,9
0,5	9	4,5	184	20,4
0,8	14,4	4,8	197	13,8
1,0	18	5,3	217	12,1
1,2	21,6	6,0	245	11,9
1,4	25,2	9,9	406	16,1
2,0	36	13,0	533	14,8
2,5	45	17,5	717	15,9
3,0	54	20,6	845	15,6
3,5	63	26,0	1066	16,9
4,48	80	32,5	1330	16,6
0	0	11,0	451	

Bei Stab VII ist noch zu bemerken, dass die Magnetisierung im entgegengesetzten Sinne des ursprünglichen Magnetismus vorgenommen wurde. Es erklärt sich daraus wohl das äusserst langsame Anwachsen der Magnetisation für eine Feldstärke unter 30 Einheiten. Die Subceptibilität ist gering und zeigt namentlich bei Stab VIII mehrere Schwankungen.

Einige andere aus Eisenammoniumsulfat hergestellte Niederschläge, die untersucht wurden, verhielten sich ganz ähnlich den Stäben VII und VIII, mit Ausnahme eines einzigen, der ein bedeutend niedrigeres Moment besass; worin dies seinen Grund hat, ist mir nicht ganz klar, da der Niederschlag glatt und homogen erschien. Unter der Lupe zeigten sich jedoch an mehreren Stellen feine Risse, die vielleicht das auffallend schwache magnetische Verhalten des Stabes bedingt haben könnten.

Es hat sich somit durch die Untersuchung herausgestellt, dass bei gleichmässig guter Ausbildung der Eisenniederschläge ihr magnetisches Verhalten zwar von der Lösung, aus der sie hergestellt wurden, abhängig ist, aber nur in geringem Grade.

Alle untersuchten Eisenstäbe ohne Ausnahme erwiesen sich als hart und spröde und von grosser Coercitivkraft. Bekanntlich ist diejenige Feldstärke, welche nöthig ist, um den remanenten Magnetismus vollständig zum Verschwinden zu bringen, ein Maass für die Grösse der Coercitivkraft. Während bei weichem Eisen diese Feldstärke etwa 2,3 Einheiten beträgt, waren bei allen galvanischen Eisen 20—20 absolute C.-G.-S.

Einheiten zur Entmagnetisirung erforderlich. Trotz des hohen permanenten Momentes aber erreicht das temporäre in stärkeren Feldern beinahe dieselben Werthe, wie beim weichen Eisen.

**Magnetisches Verhalten der Nickelniederschläge.**

Da ausser dem Eisen auch noch Nickel und Cobalt temporären und permanenten Magnetismus anzunehmen im Stande sind, so lag es nahe, auch diese Metalle einer ähnlichen Untersuchung wie die Eisenniederschläge zu unterwerfen. Wie schon gesagt, wurde zur Herstellung der Nickelniederschläge Nickelammoniumsulfat, das ja gewöhnlich zur Vernickelung benutzt wird, verwandt. Die Metallüberzüge wurden bei geeigneter Stromdichte sehr schön glänzend und cohärent. War die Stromstärke zu gross, so zeigte das ausgeschiedene Nickel eine körnige Structur und war namentlich auf der Seite der Kathode unzusammenhängend, die der Anode zugekehrt war.

Bevor ich aber auf die magnetischen Eigenschaften der erhaltenen Nickelniederschläge näher eingehe, möchte ich auf ein paar Angaben in der Literatur aufmerksam machen, welche auf das magnetische Verhalten des Nickels und auf seine Stellung zum Eisen Bezug haben. Das Verhältniss der magnetischen Momente des Nickels und Cobalts zum Eisen ist mehrfach, aber selten mit reinen Materialien bestimmt worden. Nach Biot<sup>1)</sup> soll eine Nickelnadel ungefähr ein Drittel von dem permanenten Moment einer ebenso grossen Stahlnadel besitzen können, und Becquerel<sup>2)</sup> gibt an, dass, wenn in einem gleichen Volumen gleiche Gewichtsmengen der verschiedenen Stoffe enthalten sind, der im weichen Nickel erzeugte specifische Magnetismus dem des weichen Eisens ungefähr gleich sei, und dass sich Cobalt ebenso zu verhalten scheine. Nach Ewing's Untersuchungen erreicht die spec. Magnetisirung im Maximum für Schmiedeeisen den Werth  $4\pi J = 21360$ , für Gusseisen 15580, für Nickel 5030—6470 und für Cobalt 16500 Einheiten im absoluten C.-G.-S.-System. Danach würden sich also die temporären Momente eines gleichen Eisen-, Nickel- und Cobaltstabes zu einander verhalten wie  $1: \frac{1}{4} : \frac{3}{4}$ .

1) G. Wiedemann, Lehr. d. Electricität.

2) Becquerel, Compt. rends. 20. 1845.

Ich war daher verwundert, als die galvanischen Nickel-niederschläge, trotz vollständig gleichmässiger Struktur, einen lange nicht so hohen specifischen Magnetismus zeigten, als nach den vorhin angeführten Zahlen zu erwarten stand. Anfänglich glaubte ich diese Erscheinung einer nicht bemerkten Inhomogenität der Schichten zuschreiben zu müssen. Da ich später aber bei allen Versuchen übereinstimmend dieselben Resultate erhielt, und die benutzten Niederschläge durchweg metallisch glänzend und glatt waren, so kam ich zu der Ansicht, dass das geringe magnetische Moment thatsächlich eine Eigenthümlichkeit des auf galvanischem Wege gewonnenen Nickels sei. Es folgen hier die genaueren Resultate, die ich bei der Prüfung eines Niederschlages von 6,1 (Stab IX) und von 63 mgr Nickel (Stab X) erhielt.

Tabelle 10 (Stab IX).

<i>i</i>	<i>H</i>	<i>p</i>	<i>J</i>	<i>x</i>
0,6	10,8	—	—	—
1,0	18	1,1	26	1,5
1,5	27	1,6	38	1,4
2,1	37,8	2,0	48	1,3
3,0	54	3,3	79	1,4
4,0	72	4,4	106	1,4
5,0	90	5,1	121	1,3

Tabelle 11<sup>1)</sup> (Stab X).

<i>i</i>	<i>H</i>	<i>p</i>	<i>J</i>	<i>x</i>
0	0	5	—	—
0,6	10,8	10	22	2,0
1,0	18	13	29	1,6
1,5	27	16,5	36	1,3
2,1	37,8	22	48	1,3
3,0	54	35	77	1,4
4,0	72	49	108	1,5
5,0	90	60	132	1,4
0	0	8	18	—

Aus den Tabellen ersieht man, dass der Maximalwerth von *J* höchstens gleich einem Zehntel des entsprechenden Werthes für die Eisenniederschläge ist. Der permanente Magnetismus ist etwa  $1/7$  —  $1/5$  vom temporären, also verhältnissmässig geringer, als der des galvanischen Eisens. Die Coer-

1) Vgl. die graphische Darstellung am Schluss der Arbeit.

citivkraft ist aber sehr beträchtlich, indem erst durch eine Feldstärke von 35 Einheiten der remanente Magnetismus temporär aufgehoben werden konnte. Während  $J$  bei Stab X als höchsten Werth 132 erreicht, geben die Magnetisirungskurven nach Ewing schon für eine geringere Feldstärke den Werth 500. Der permanente Magnetismus beträgt etwa  $\frac{1}{20}$  von dem gewöhnlicher Stahlmagnete.

#### Verhalten der Cobaltniederschläge.

Einen noch etwas geringeren spec. Magnetismus als die Nickelniederschläge zeigten die Cobaltüberzüge, wie Stab XI und XII dies deutlich erkennen lassen. Doch mag diese Erscheinung auch darin ihren Grund haben, dass die aus Cobalsulfat gewonnenen Niederschläge nicht ganz den metallischen Glanz und die Gleichmässigkeit der Nickelniederschläge erreichten. Die Entfernung vom Galvanometer war dieselbe, wie bei den Nickelniederschlägen, das Gewicht von XI war 5 mgr, das von XII 23 mgr. Wie man aus der Tabelle ersieht, zeigen auch die Cobaltniederschläge von vornherein ziemlich bedeutenden permanenten Magnetismus, der ungefähr gleich der Hälfte des überhaupt erreichten permanenten ist.

Tabelle 12 (Stab XI).

$i$	$H$	$p$	$J$	$x$
0	0	0,2	—	—
1,0	18	0,8	28	1,6
2,0	36	1,7	60	1,7
3,0	54	2,7	96	1,8
4,0	72	3,3	117	1,6
4,5	81	3,5	121	1,5

Tabelle 13 (Stab XII).

$i$	$H$	$p$	$J$	$x$
0	0	0,9	7	—
1,0	18	3,3	26	1,4
2,0	36	6,7	53	1,5
3,0	54	10,5	83	1,5
4,0	72	13,0	102	1,4

Die Susceptibilität des Cobalts ist wie die des Nickels sehr gering und, was noch mehr auffallend ist, für die betrachteten Feldstärken nahezu constant.

**Magnetisches Verhalten des galvanischen Nickel- und Cobalteisens.**

Da Meteoriten, die im wesentlichen aus Eisen und Nickel bestehen, ein auffallendes magnetisches Verhalten zeigen, so war es von Interesse, auch Eisennickellegirungen auf ihre magnetischen Eigenschaften hin zu prüfen.

Im Verlaufe der Untersuchungen wurde ich durch Hrn. Prof. Oberbeck auf den Gedanken gebracht, solche Legirungen auf electrolytischem Wege aus Mischungen von Eisen- und Nickelsalzen herzustellen. Der Versuch gelang insofern, als ich aus einer concentrirten Lösung von Nickelammoniumsulfat und schwefelsaurem Eisenoxydul glänzende Niederschläge erhielt, die, wie die chemische Untersuchung ergab, tatsächlich aus Eisen und Nickel bestanden. Ihre Structur war sehr regelmässig und homogen, die Farbe etwas matter, als die der blossen Eisenniederschläge. Wenngleich die qualitative Prüfung den Nickelgehalt nachwies, so wäre es doch von Interesse gewesen, auch eine genaue quantitative Analyse vorzunehmen. Der Ausführung stellten sich aber bedeutende Schwierigkeiten entgegen, die theils in der Umständlichkeit der Trennung von Eisen und Nickel überhaupt, vor allem aber in der geringen Dicke der Metallüberzüge, die noch dazu nicht selbstständig, sondern auf Messingstäben niedergeschlagen waren, ihren Grund hatten. Ausserdem ist aber von vornherein gar nicht einmal als sicher anzunehmen, dass die Ausscheidung des Nickels und des Eisens immer gleichmässig erfolgen müsse. Es wäre denkbar, dass sich mit dem Wechseln der Stromstärke auch das Verhältniss der Mengen der ausgeschiedenen Metalle änderte, sodass Stäbe von verschiedener Dicke, aus derselben Lösung hergestellt, gleichwohl eine verschiedene Zusammensetzung zeigen könnten. Aus diesem Grunde habe ich vorerst nur bei einem Stabe, von dem sich kleine Stückchen des Niederschläges mit dem Messer loslösen liessen, eine quantitative Bestimmung versucht. Nachdem das Material in Salzsäure gelöst war, wurde durch mehrmaliges Fällen mit Ammoniak das Eisen entfernt, das Nickel aber electrolytisch niedergeschlagen und dem Gewichte nach bestimmt. Die Analyse ergab so 4,7 % Ni. Obgleich ich bei der geringen Menge der

verwandten Substanz und dem umständlichen Verfahren diese Zahl nicht als unanfechtbar hinstellen möchte, so gewährt sie doch immerhin einen Anhaltspunkt zur ungefährnen Beurtheilung der Menge des in den Niederschlägen vorhandenen Nickels. Meine Untersuchungen über diesen Gegenstand sind noch nicht abgeschlossen, und ich gedenke in einer späteren Arbeit, namentlich über das magnetische Verhalten von Niederschlägen, die einen wechselnden in Procenten angegebenen Nickelgehalt haben, zu berichten. Der interessanten Resultate wegen aber will ich hier schon auf das Verhalten einiger der gewonnenen Nickeleisenniederschläge näher eingehen.

Der mit XIII bezeichnete Niederschlag wog 2 mg und war aus derselben Lösung hergestellt, wie Stab XIV, welcher 40 mg Nickeleisen enthielt. Stab XV, von 11 mg Gewicht, war dagegen aus einer etwas weniger concentrirten Lösung niedergeschlagen. Leider konnte wegen des hohen ursprünglichen Magnetismus die Reihe erst mit ziemlich grossen Feldstärken begonnen werden. Das Verhalten der drei Stäbe ist aus den folgenden Tabellen ersichtlich.

Tabelle 14<sup>1)</sup> (Stab XIII).

<i>i</i>	<i>H</i>	<i>p</i>	<i>J</i>	<i>z</i>
0,0	0	8	330	—
0,5	9	22	902	100
1,0	18	29	1189	66
2,0	36	36	1476	41
3,0	54	41	1680	31
4,0	72	45	1880	25

Tabelle 15 (Stab XIV).

<i>i</i>	<i>H</i>	<i>p</i>	<i>J</i>	<i>z</i>
0	0	140	400	—
0,4	7,2	220	638	89
1,0	18	312	905	50
2,0	36	385	1117	31
3,0	54	430	1247	23
4,0	72	471	1396	19
5,0	90	496	1440	16
0	0	370	—	—

1) Vgl. die graphische Darstellung am Schlusse der Arbeit.

Tabelle 16 (Stab XV).

Nach der Magnetisirung an einem starken Electromagneten.

<i>i</i>	<i>H</i>	<i>p</i>	<i>J</i>
0,0	0	76	973
1,0	18	78	989
2,0	36	88	1126
3,0	54	91	1165
4,0	72	94	1203
5,0	90	96	1230
0	0	78	989

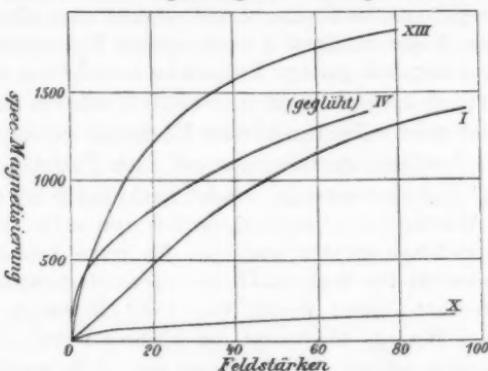
Stab XIII und XIV gleichen, was die spec. Magnetisirung und die Susceptibilität betrifft, dem weichen Eisen mehr, als das reine galvanische Eisen. Damit stimmt auch überein, dass bei beiden Niederschlägen der remanente Magnetismus schon durch eine ziemlich geringe Feldstärke aufgehoben wird. Bei XIV waren dazu noch nicht 5 absolute Einheiten nöthig, bei XIII etwas mehr. Bei den blossen Eisenniederschlägen wurde, wie schon erwähnt, dasselbe erst mit einer Feldstärke von 20 oder mehr Einheiten erreicht. Sehr merkwürdig ist es ferner, dass die Werthe von *J* und namentlich von *z* für die Nickel-eisenniederschläge grösser sind, als für reine Eisenüberzüge.

So erreicht für Stab XIII die spec. Magnetisirung den ausserordentlich hohen Werth von 1830 Einheiten. Es ist dies meines Wissens überhaupt der höchste Werth, der je gefunden worden ist, da das Maximum von *J* für weiches Eisen zwischen 1700 und 1750 liegt. (Vgl. Du Bois: „Magnetische Kreise“ 1894. p. 16.)

Worin dies seinen Grund haben mag, wage ich nicht zu entscheiden. Denkbar wäre es, dass, wie Becquerel schon angegeben hat, das Nickel in fein vertheiltem Zustande ein grösseres magnetisches Moment besässe, als Eisen. Für wahrscheinlich halte ich dies jedoch nach den Erfahrungen, die ich mit reinen Nickelniederschlägen gemacht habe, nicht. Eher wäre es vielleicht möglich, dass durch die zwischengelagerten Nickelmoleküle die gegenseitige Entfernung und Einwirkung der Eisenmoleküle modifizirt, und durch ihre freiere Drehbarkeit die Erscheinung bedingt wäre. Eine andere merkwürdige Thatsache, die noch der Erklärung bedarf, ist die, dass alle Nickeleisenniederschläge trotz der oben angeführten Eigen-

schaften ein sehr hohes permanentes Moment zeigen, welches sogar das der reinen Eisenniederschläge nicht unerheblich übertrifft. So giebt beispielsweise für Stab XIV und XV der Quotient aus temporärem und permanentem Magnetismus die ausserordentlich niedrigen Werthe 1,2 – 1,3. Wie dem auch sein mag, soviel geht mit Sicherheit aus den vorstehenden Angaben hervor, dass die magnetischen Eigenschaften von Eisenniederschlägen durch geringen Zusatz von Nickel gesteigert werden können.

Schliesslich sei noch erwähnt, dass ich auf ganz dieselbe Weise, wie ich Nickeleisenniederschläge erhalten hatte, auch Cobalteisen aus einer gesättigten Lösung von Cobaltosulfat



und Eisenvitriol herzustellen suchte. Die Niederschläge wurden nicht so glänzend und glatt wie die Nickeleisenüberzüge. Aus einigen Versuchsreihen, die ich mit den besseren Niederschlägen vorgenommen habe, glaube ich zu ersehen, dass das Verhalten des Cobalteisens dasselbe ist, wie das des Nickeleisens, oder ihm doch recht nahe kommt. Weitere Versuche darüber behalte ich mir vor und möchte daher nicht schon jetzt ein abschliessendes Urtheil fällen.

Der Anschaulichkeit wegen habe ich noch einige der typischsten Niederschläge in ihrem magnetischen Verhalten zur graphischen Darstellung gebracht. Die Magnetisirungskurven sind wie gewöhnlich so angefertigt, dass als Abscissen die Feldstärken, als Ordinaten aber die spec. Magnetisirungen, beide im absoluten Maasse, aufgetragen wurden. Die Deutung der

Curven und ihrer Eigenthümlichkeiten wird nach dem Vorangegangenen klar sein und keiner weiteren Erörterung bedürfen.

Die vorliegende Arbeit wurde im physikalischen Institut der Universität Greifswald angefertigt. Die Anregung zu derselben erhielt ich durch Hrn. Prof. Dr. Oberbeck, der beim Beginne der Versuche mich in ebenso freundlicher Weise unterstützte, wie Hr. Prof. Dr. Richarz bei der Weiterführung und Abschliessung derselben. Beiden Herren spreche ich an dieser Stelle meinen herzlichsten Dank aus.

---

## 7. Ueber die Symmetrieverhältnisse der Krystalle; von V. v. Lang.

(Aus den Sitzungsber. d. k. Akad. d. Wiss in Wien. Math.-naturw. Klasse;  
Bd. CV. Abth. IIa. Mai 1896, mit einigen nachträglichen Noten.)

1. Benutzt man die Anschauungen, nach denen ich in meinem Lehrbuche der Krystallographie (Wien 1866) die damals bekannten Symmetriarten der Krystalle behandelte, zur Aufsuchung aller nach diesen Prinzipien möglichen Symmetriarten, so kommt man auf 32 Abtheilungen, welche Zahl schon vorher von Hessel und später von anderen gefunden wurde. Ob aber die durch geometrische oder rein mathematische Betrachtungen gewonnenen Fälle verschiedener Krystallformen wirklich physikalisch verschieden sind, konnte erst durch die Erfahrung gelehrt werden. Die intensive Untersuchung der Krystalle in neuerer Zeit hat es höchst wahrscheinlich gemacht, dass wirklich diese 32 verschiedene Fälle verschiedenen physikalischen Verhältnissen entsprechen, wenigstens fehlt nur mehr für zwei oder drei derselben die Bestätigung.

Da ich nun glaube, dass die Ableitung der 32 Abtheilungen aus den erwähnten Anschauungen gewisse Vortheile bietet und vielleicht Manchem willkommen ist, so will ich sie hier ausdrücklich vornehmen, obwohl die Sache eigentlich schon erledigt ist. Als einen Vortheil betrachte ich es, dass die folgende Ableitung nur schon längst in der Krystallographie eingebürgerte Begriffe benutzt und die in ganz beschränkter Zahl. Eine Ausnahme bildet höchstens der Begriff der Hemisymmetrie, auf dessen Wichtigkeit ich freilich schon vor 30 Jahren aufmerksam machte.

Ferner ist jeder Schritt der Ableitung innig mit der Frage nach Zahl und Anordnung der gleichwerthigen Richtungen eines Krystalles verknüpft; die gegenseitige Lage dieser Richtungen, welche die physikalischen Eigenschaften bestimmen, ist es ja vor Allem, die dem Gedächtnisse eingeprägt werden soll.

Auf dem eingeschlagenen Wege ergibt sich auch eine einfache konsequente Nomenklatur für die einzelnen Abtheilungen und eine symbolische Bezeichnung für dieselben, welche leicht im Kopfe zu behalten ist, im Gegensatze zu der bei jedem Autor verschiedenen Nummerirung.

Da ich schon früher bemerkte, dass die vorliegenden Zeilen nichts wesentlich Neues enthalten, brauche ich die wegen der Vollständigkeit unvermeidlichen Wiederholungen aus dem oben angegebenen Werke nicht weiter zu entschuldigen.

2. Wir beginnen mit der Untersuchung nach der Zahl und Anordnung der an Krystallen möglichen Symmetrieebenen. Es ist von vornherein klar, dass, wenn ein Krystall symmetrisch sein soll nach mehreren Ebenen, diese Ebenen auch symmetrisch unter sich angeordnet sein müssen. Man kann z. B. keine ebene Figur zeichnen symmetrisch nach zwei Linien, wenn diese zwei Linien nicht symmetrisch gegeneinander liegen, in diesem Falle also senkrecht aufeinander stehen.

Nun lässt sich allerdings eine beliebige Anzahl ( $n$ ) von Ebenen symmetrisch unter sich anordnen, und zwar auf zweierlei Weise:

*Erstens.* Man lässt alle  $n$  Ebenen unter gleichen Winkeln durch dieselbe Linie hindurchgehen.

*Zweitens.* Man lässt nur  $n - 1$  Ebenen so wie im vorhergehenden Falle unter gleichen Winkeln durch dieselbe Linie gehen und legt die  $n$ te Ebene senkrecht zu dieser Linie.

Für die Fälle, dass  $n$  gleich 6 oder 9 ist, haben wir noch eine *dritte* Anordnung, bei der der ganze Flächencomplex symmetrisch mit Bezug auf jede einzelne seiner Flächen ist. Die sechs Halbirungsebenen der Winkel, welche drei zu einander senkrechte Ebenen bilden, sind nämlich ebenfalls allein oder in Verbindung mit diesen drei, wechselweise senkrechten, Ebenen symmetrisch unter sich angeordnet.

3. Die eben gefundenen Anordnungen von Symmetrieebenen können aber nur zum kleinsten Theile an Krystallen vorkommen, da diese Ebenen mögliche Flächen der Krystalle sein müssen. Ist nämlich ein Krystall symmetrisch mit Bezug auf eine Fläche  $U$ , und sind  $P, Q$  beliebige Flächen desselben, so erfordert die Symmetrie zwei weitere Flächen  $P', Q'$ , so zwar, dass  $U$  in der Zone ( $PP'$ ) und in der Zone ( $QQ'$ ) liegt,

also selbst eine mögliche Fläche des Krystalles sein muss. Nun sind aber, wie schon Hessel zeigte, zufolge des Gesetzes der Rationalität der Indices nur 2, 3, 4 oder 6 Flächen möglich, die sich in einer Linie unter gleichen Winkeln schneiden. Es bleiben also nur folgende Anordnungen übrig:

$$\begin{array}{llll} \text{I } 1, & \text{I } 2, & \text{I } 3, & \text{I } 4, \\ \text{II } 2, & \text{II } 3, & \text{II } 4, & \text{II } 5, \\ \text{III } 6, & \text{III } 9. & & \end{array}$$

4. Nun tritt aber noch eine weitere Reduction durch den Umstand ein, dass, wenn ein Krystall zwei zu einander senk-

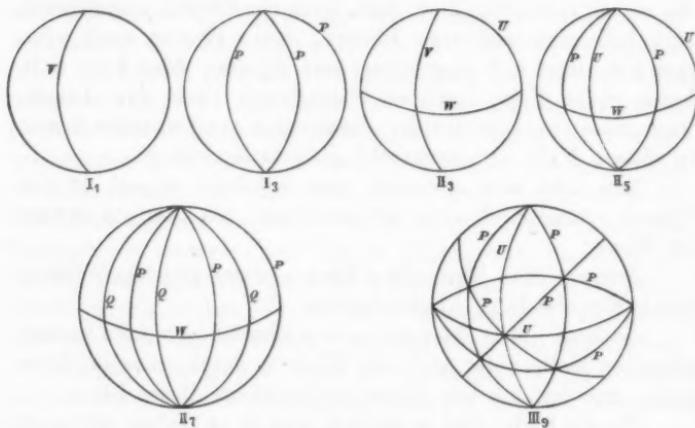


Fig. 1-6.

rechte Symmetrieebenen  $U, V$  hat, derselbe auch schon symmetrisch nach der dazu senkrechten Ebene  $W$  ist. Man sieht nämlich sehr leicht ein, dass die vier Richtungen 1, 2, 3, 4, welche in der Gruppierung 1, 2 und 3, 4 der Symmetrie nach  $U$ , in der Gruppierung 1, 3 und 2, 4 der Symmetrie nach  $V$  genügen, in der letzten Gruppierung 1, 4 und 2, 3 der Symmetrie nach der Ebene  $W$  Genüge leisten.

5. Durch diesen Satz reduciren sich die an Krystallen möglichen Anordnungen von Symmetrieebenen auf die Fälle  
 (A) 00, I1, I3, II3, II5, II6, III9,  
 wenn wir den Fall, wo gar keine Symmetrieebene vorhanden

ist, mit 00 bezeichnen. Lassen wir die Symmetrieebenen alle durch den Mittelpunkt einer Kugel gehen, so geben die sechs letzten Fälle auf derselben die in Fig. 1—6 dargestellten Durchschnitte.<sup>1)</sup>

In diesen Figuren sind diejenigen Symmetrieebenen, die zufolge ihrer symmetrischen Lage gegen andere Symmetrieebenen gleichwerthig, d. h. dieselben physikalischen Eigenschaften haben, mit gleichen Buchstaben bezeichnet. Man findet aus den Figuren auch gleich die Anzahl und Anordnung der gleichwerthigen Richtungen, die durch diese Symmetrieebenen bedingt sind. Man braucht hierzu nur die Dreiecke abzuzählen, in welche die Halbkugel durch die Symmetrieebenen getheilt wird. Es ist auch leicht zu irgend einem Punkte in einem der Dreiecke die symmetrisch gelegenen in den anderen Dreiecken einzuziehen. So z. B. hat man für die Anordnung II 7 zwölf gleichwerthige Richtungen, die sich natürlich in speciellen Fällen durch Zusammenfallen von je zwei oder vier auf weniger reduciren.

6. Durch das Vorhergehende sind aber nicht alle Fälle von Anordnungen gleichwerthiger Richtungen erschöpft. Wir erhalten die noch fehlenden durch die Untersuchung, ob die entwickelten gleichwerthigen Richtungen sich nicht vielleicht im Einklange mit den Symmetrieebenen der betreffenden Abtheilung in Gruppen von Richtungen zerlegen lassen, die sich, obwohl geometrisch noch immer gleichwerthig, doch physikalisch unterscheiden. Solche Gruppen müssen natürlich gleichviel Glieder haben, da sonst die Krystalle verschiedenen Symmetriegesetzen gehorchen müssten. Aus demselben Grunde muss die Anordnung der einzelnen Richtungen in diesen Gruppen eine ähnliche sein, sodass aus einer Gruppe die anderen abgeleitet und alle Gruppen zur Deckung gebracht werden können.

Demzufolge muss also die Theilung der gleichwerthigen Richtungen in Gruppen so geschehen, dass die Symmetrie nach gleichwerthigen Symmetrieebenen auf gleiche Weise ge-

1) Modelle der Symmetrieebenen stellt man zweckmässig aus runden Pappscheiben her, die sich in den durch die Fig. 1—6 gegebenen Stellungen durchdringen müssen. Die Scheiben, die gleichwerthigen Symmetrieebenen entsprechen, werden mit gleicher Farbe bemalt.

stört oder aber erhalten bleibt. Endlich darf die Gruppierung nicht auf eine niedere Symmetrieart der Reihe  $A$  führen, da ja dies nichts Neues geben würde.

Die Ableitung der einzelnen Fälle gelingt leicht durch die Betrachtung der vorstehenden Figuren.

So können wir die vier gleichwerthigen Richtungen der Abtheilung  $\text{II} 3$  in vier Gruppen zu je einer Richtung zerlegen, was aber nur der durch  $00$  repräsentirte Fall ist. Ebenso führt jede Zerlegung in zwei Gruppen von je zwei Richtungen auf die Abtheilung  $\text{I} 1$ .

Die Abtheilung  $\text{II} 5$  gibt eine neue Symmetrieart, bei der ihre acht gleichwerthigen Richtungen in zwei Gruppen zu vier Richtungen zerfallen; wir bezeichnen diese neue Abtheilung mit  $\pi \text{II} 5$ ; es ist die zur *holosymmetrischen* Abtheilung  $\text{II} 5$  zugehörige *hemisymmetrische* Abtheilung.

Ebenso erhält man zur Abtheilung  $\text{I} 3$  eine hemisymmetrische Abtheilung  $\pi \text{I} 3$ , bei welcher die sechs gleichwerthigen Richtungen der Abtheilung  $\text{I} 3$  in zwei Gruppen von je drei gleichwerthigen Richtungen zerfallen.

Die dem Symbol  $\text{II} 7$  entsprechenden zwölf gleichwerthigen Richtungen lassen sich auf zwei verschiedene Arten in zwei Gruppen zu sechs Richtungen und ausserdem in vier Gruppen zu drei Richtungen abtheilen. Letztere Gruppierung entspricht aber dem Symbol  $\pi \text{I} 3$ , so wie eine der beiden Gruppierungen zu sechs Richtungen auf das Symbol  $\text{I} 3$  führt, sodass wir aus  $\text{II} 7$  nur eine neue Symmetrieart erhalten, die wir mit  $\pi \text{II} 3$  bezeichnen.

Die Abtheilung  $\text{III} 9$  gibt ebenfalls eine hemisymmetrische Abtheilung  $\pi \text{III} 9$ . Im Ganzen bekommen wir also folgende Classe *hemisymmetrischer* Abtheilungen:

(B)  $\pi \text{I} 3, \quad \pi \text{II} 5, \quad \pi \text{II} 7, \quad \pi \text{III} 9.$

7. Da wir bisher vorausgesetzt haben, dass jede Gerade eines Krystalles nach ihren beiden Richtungen dieselben Eigenschaften, also *axialen* Charakter hat, so werden bei regelmässiger Ausbildung die Krystallflächen immer zu zweien vorkommen, die parallel sind und an den entgegengesetzten Seiten des Krystalles auftreten; auch werden solche Flächen immer dieselben physikalischen Eigenschaften haben. Krystalle, für

welche das eben Gesagte gilt, nennen wir *holoëdrische*; sie sind, wenn regelmässig ausgebildet, von parallelen Fächen begrenzt. Nach den unter *A* und *B* gegebenen Symbolen sind 11 verschiedene Arten holoëdrischer Krystalle möglich und zwar gibt Reihe *A* die *holoëdrisch holosymmetrischen* Abtheilungen, Reihe *B* die *holoëdrisch hemisymmetrischen* Abtheilungen.

8. Es ist aber der Fall denkbar, und derselbe ist schon im Beginne des Krystallstudiums beobachtet worden, dass senkrecht zu jeder der betrachteten gleichwerthigen Richtungen nur eine Fläche auftritt. Hierdurch entstehen *hemiëdrische* Formen, die geneigtflächig sind. Jede holoëdrische Form kann im allgemeinen in zwei hemiëdrische Formen zerfallen, welche ebensoviel gleichwerthige Richtungen haben, wie die holoëdrische Form, und wenn weiter nichts stattfinden würde, wäre es nicht gerechtfertigt, die hemiëdrischen Formen als neue Symmetriegruppe aufzufassen.

Nur wenn die entsprechenden Flächen der beiden zusammengehörigen Hemiëder verschiedene Eigenschaften zeigen, ist eine neue physikalische Symmetrieart vorhanden, welche offenbar damit zusammenhängt, dass in gewissen Krystallen die Richtungen *polaren* Charakter haben und die physikalischen Eigenschaften dieser Richtungen verschieden sind in dem einen und dem anderen Sinne.

So haben wir in der holoëdrischen Abtheilung II 3 vier gleichwerthige axiale Richtungen, die in der entsprechenden hemiëdrischen Abtheilung  $\alpha$  II 3 in zwei Systeme von je vier gleichwerthigen polaren Richtungen übergehen.

Um nun zu finden, welches die zusammengehörigen polaren Richtungen der ursprünglichen axialen Linien sind, ist es am besten, wenn man die betreffende holoëdrische Form in zwei geneigtflächige Hemiëder zerlegt, so zwar, dass die Symmetrie nach gleichwerthigen Symmetrieebenen auf gleiche Weise gestört wird, wobei wir den Fall, dass alle gleichwerthigen Flächen nur zu einer Seite einer Ebene liegen, später separat betrachten wollen. Dieser Process kann für die Klasse *A* gleich an den früheren Figuren ausgeführt werden; in den Fig. 4, 5, 6 ist dies sogar auf zweierlei Art möglich, die wir als gyroëdrische ( $\gamma$ ) und tetraëdrische ( $\alpha$ ) Hemiëdrie unterscheiden. Da auch die Abtheilungen 00, I 1,

I 3 eine hemiédrische Symmetriearbeit geben, so erhalten wir in der neuen *hemiédrisch holosymmetrischen Klasse* folgende Abtheilungen:

9. Das eben Gesagte gilt aber genau so für die Abtheilungen der Klasse *B*. Hier sind aber nur drei neue Anordnungen möglich, sodass die *hemiedrisch hemisymmetrische Klasse* bloss folgende Symbole enthält:

(D)  $\pi \Pi 5, \pi \Pi 7, \pi \text{III} 9.$

10. Wie wir schon angedeutet, kann die Zerlegung der Holoëder in zwei Hemiëder auch so vorgenommen werden, dass man nur die Flächen nimmt, die auf einer Seite einer Ebene  $E$  liegen und ebenso die auf der anderen Seite. Dieses Verfahren muss sich aber natürlich auch den ursprünglichen Symmetrieverhältnissen anschliessen. Die Ebene  $E$  muss also entweder eine Symmetrieebene selbst sein oder symmetrisch zu den vorhandenen Symmetrieebenen liegen. Im ersten Falle darf die Symmetrieebene  $E$  keine gleichwertigen haben, da ja sonst die Theilung auch nach diesen stattfinden müsste, was nicht möglich ist.<sup>1)</sup>

Wir nennen die eben beschriebene Art der Theilung Hemimorphie, für welche die Anordnung der gleichwerthigen (polaren) Richtungen ohne weiteres erhalten wird. Die Klasse *A* gibt so die *hemimorphe holoëdrische Klasse* mit den Abtheilungen

$$(E) \quad \mu I1, \quad \mu I3, \quad \mu II3, \quad \mu II5, \quad \mu II7$$

die Klasse *B* aber die *hemimorphe hemisymmetrische Klasse*, welche die Abtheilungen

(F)  $\mu\pi\text{I}3$ ,  $\mu\pi\text{II}5$ ,  $\mu\pi\text{II}7$   
enthält.

1) Hat also der Krystall einzelne Symmetrieebenen, so können diese die Rolle der Ebene  $E$  nehmen, hat aber der Krystall gleichwertige Symmetrieebenen, so kann auch eine Ebene die symmetrisch zu allen diesen Symmetrieebenen liegt, als Ebene  $E$  auftreten, wie dies in Abtheilung II 8 der Fall ist.

11. Fassen wir die gefundenen Resultate zusammen, so haben wir für die an Krystallen möglichen Symmetrieverhältnisse die Klassen

*A, B, C, D, F, F*

mit bez.

7, 4, 10, 3, 5, 3

Abtheilungen, im ganzen also 32 Abtheilungen. Wir ordnen noch dieselben nach den 7 Abtheilungen der Klasse *A*, aus denen sie entstanden sind und erhalten folgende Uebersicht der 7 Krystalsysteme mit ihren Unterabtheilungen. Beigesetzt sind die betreffenden Nummern aus Groth, physikalische Krystallographie, 3. Aufl., 1895, und aus Wülfing, Tabellari-sche Uebersicht der einfachen Formen der 32 krystallogra-phischen Symmetriegruppen, 1895.

Groth Wülfing

00	2	31	triklin <sup>1)</sup>
× 00	1	32	hemiëdrisch triklin
I 1	5	28	monoklin
× I 1	4	30	hemiëdrisch monoklin
μ I I	3	29	hemimorph monoklin
I 3	21	18	rhomboëdrisch <sup>2)</sup>
× I 3	18	24	hemiëdrisch rhomboëdrisch
μ I 3	17	19	hemimorph rhomboëdrisch
π I 3	20	21	hemirhomboëdrisch <sup>3)</sup>
μ π I 3	16	23	hemimorph hemirhomboëdrisch
II 3	8	25	rhombisch
× II 3	6	27	hemiëdrisch rhombisch
μ II 3	7	26	hemimorph rhombisch
II 5	15	6	tetragonal
γ II 5	12	10	gyroëdrisch tetragonal
τ II 5	11	11	tetraëdrisch tetragonal
μ II 5	14	7	hemimorph tetragonal
π II 5	18	8	hemitetragonal
× π II 5	9	12	hemiëdrisch hemitetragonal
μ π II 5	10	9	hemimorph hemitetragonal

1) Abgekürzt für: holoëdrisch triklin und ähnlich im Folgenden.

2) Abgekürzt für: holoëdrisch holorhomboëdrisch und ähnlich im Folgenden.

3) Abgekürzt für: holoëdrisch hemirhomboëdrisch und ähnlich im Folgenden.

	Groth	Wülfing	
II 7	27	13	hexagonal
$\gamma$ II 7	24	17	gyroëdrisch hexagonal
$\tau$ II 7	22	20	tetraëdrisch hexagonal
$\mu$ II 7	26	14	hemimorph hexagonal
$\pi$ II 7	25	15	hemihexagonal
$\times \pi$ II 7	19	22	hemiedrisch hemihexagonal
$\mu \pi$ II 7	28	16	hemimorph hemihexagonal
III 9	32	1	tesseral <sup>1)</sup>
$\gamma$ III 9	29	3	gyroëdrisch tesseral
$\tau$ III 9	31	4	tetraëdrisch tesseral
$\pi$ III 9	30	2	hemitesseral
$\times \pi$ III 9	28	5	hemiëdrisch hemitesseral

1) Die Bezeichnung „regulär“ möchte ich nicht empfehlen wegen der Verwechselung des tesseralen Dodekaëder mit dem regulären Dodekaëder der Geometrie, welches ja ganz verschieden ist.

## 8. Ueber die Periode, für welche die Amplitude einer erzwungenen Schwingung ein Maximum wird; von Max Wien.

Definiert man das Maximum der Resonanz als das Maximum der Energie des resonirenden Systems, so tritt dasselbe bekanntlich ein, wenn die Periode der Kraft mit der „natürlichen“ Periode des Systems übereinstimmt, also mit der Periode der freien Schwingung ohne Dämpfung. Denn wenn

$$\frac{d^2 u}{dt^2} + k \frac{du}{dt} + n^2 u = E \cos pt$$

die Gleichung der erzwungenen Schwingung<sup>1)</sup> ist, so sind Amplitude und Phasen gegeben durch

$$a = \frac{E \cdot \sin \varepsilon}{p k} \quad \text{und} \quad \operatorname{tg} \varepsilon = \frac{p k}{n^2 - p^2}.$$

Die Energie ist proportional dem Maximalwerth von  $(du/dt)^2$ , also proportional  $E^2 \sin^2 \varepsilon / k^2$  und erreicht für  $\varepsilon = 90^\circ$ , also für  $p = n$  ihr Maximum.

Man könnte nun geneigt sein, anzunehmen, dass auch die Amplitude der erzwungenen Schwingung für  $p = n$  ihr Maximum hat.<sup>2)</sup> Dies ist jedoch nicht der Fall. Denn wenn man

1) Rayleigh, Theorie des Schalles, übersetzt von Neesen 1. § 46. p. 56. Braunschweig 1880.

2) Maximum der Energie und Maximum der Amplitude scheint allgemein identifiziert zu werden, so sagt Rayleigh (l. c. § 63. p. 80): „Gehen wir von dem Fall aus, in welchem die Amplituden ihr Maximum haben, das ist dann, wenn die natürlichen Perioden der beiden Gabeln dieselben, wie die der Kraft sind etc.“ v. Ettingshausen (Pogg. Ann. 156. p. 187. 1875) findet, dass electromagnetisch getriebene Stimmgabeln Maximalamplituden erreichen, wenn ihre Schwingungszahl etwas niedriger ist, wie die Anzahl der Unterbrechungen des treibenden Stromes, und erblickt darin eine Bestätigung der Theorie. Heerwagen hat in

in die Gleichung  $a = E \sin \varepsilon / p \cdot k$  aus der Gleichung

$$\operatorname{tg} \varepsilon = p \cdot k / (n^2 - p^2)$$

den Werth für  $\sin \varepsilon$  einsetzt, wird

$$a = \frac{E}{\sqrt{(n^2 - p^2)^2 + p^2 k^2}}$$

$a$  erreicht mithin sein Maximum für  $p = \sqrt{n^2 - k^2/2}$ . Die Periode der maximalen Amplitude fällt also nicht mit der natürlichen Periode zusammen, sondern liegt noch tiefer, als die Periode der freien Schwingung des Systems mit Berücksichtigung der Dämpfung ( $\sqrt{n^2 - k^2/4}$ ).

Dass das Maximum der Energie erst bei einem höheren Tone eintritt, liegt daran, dass bei gleicher Amplitude die Energie proportional dem Quadrat der Schwingungszahl zunimmt, bei höheren Tönen also an und für sich grösser ist.

Die maximale Amplitude ist  $= E/k \cdot \sqrt{n^2 - k^2/4}$ , während sie für  $p=n$  den Werth  $E/kn$  besitzt. Die Phasendifferenz  $\varepsilon$  zwischen Kraft und Schwingung ergiebt sich für die Maximalamplitude, also für  $p = \sqrt{n^2 - k^2/2}$  aus  $\operatorname{tg} \varepsilon = \sqrt{4n^2/k^2 - 2}$ , ist mithin kleiner als  $90^\circ$ .

Offenbar treten diese Differenzen besonders bei stärkerer Dämpfung hervor. Die folgenden Tabellen und Curven gelten für  $k = n$  und  $k = n/2$ , also für die sehr hohen logarithmischen Decrementa 0,787 bez. 0,353. Es ist die Energie ( $\mathfrak{E}$ ) bez. das Quadrat der Amplitude ( $a^2$ ) als Ordinate,  $p/n$  als Abscisse aufgetragen. Um vergleichbare Resultate zu erhalten, ist bei der stärkeren Dämpfung ( $k = n$ ), sowohl der Werth von  $a^2$  als der von  $\mathfrak{E}$  für die natürliche Periode ( $p = n$ ) = 100 gesetzt. Der entsprechende Werth für das Beispiel mit der Dämpfung  $k = n/2$  ist = 400, da für  $p = n$   $a^2$  und  $\mathfrak{E}$  umgekehrt proportional  $k^2$  sind.

---

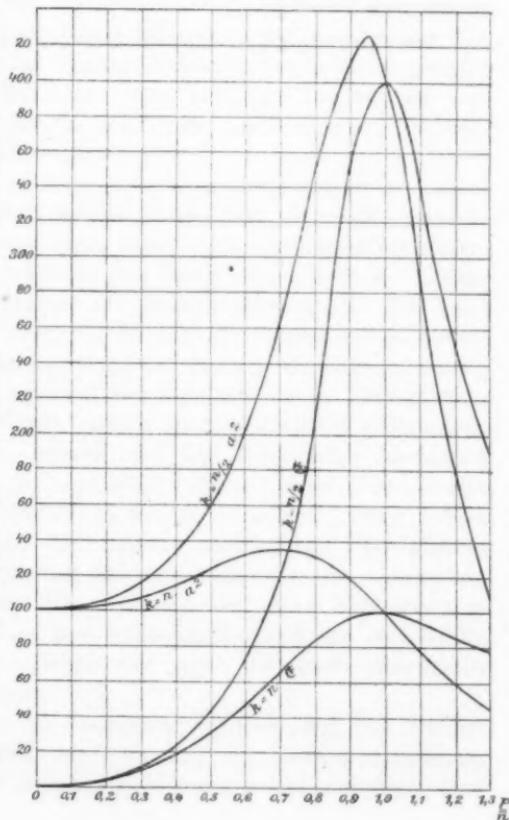
seiner eingehenden experimentellen und theoretischen Arbeit „Ueber die Schwingungsgesetze der Stimmgabeln“ (Diss. Dorpat 1890) durchweg vorausgesetzt, dass die Theorie ein Maximum der Amplitude für die natürliche Periode ergiebt.

$k = n$			$k = n/2$		
$p/n$	$\mathfrak{E}$	$a^2$	$p/n$	$\mathfrak{E}$	$a^2$
0	0	100	0	0	100
0,1	1,0	101	0,1	1,0	101,6
0,2	4,2	105	0,2	4,3	107,2
0,3	9,8	109	0,3	10,4	113,6
0,4	18,5	115	0,4	21,5	134
0,5	30,6	123	0,5	40,0	160
0,6	46,9	130	0,6	72,4	197
0,7	65,4	133	0,7	129	262
<b>0,707</b>	<b>66,8</b>	<b>133,3</b>	<b>0,8</b>	<b>222</b>	<b>345</b>
0,8	83,0	129	0,9	352	412
0,9	96,0	118	<b>0,9354</b>	<b>372</b>	<b>426,7</b>
<b>1,0</b>	<b>100,0</b>	<b>100</b>	<b>1,0</b>	<b>400</b>	<b>400</b>
1,1	96,5	80	1,1	345	292
1,2	88,0	61	1,2	256	182
1,3	78,1	46	1,3	189	111

Für eine Schwingung mit der Dämpfung  $k=n$  ist demnach das Maximum von  $a^2 33,3\%$  höher als der Werth von  $a^2$  für die natürliche Periode ( $p=n$ ). Die Amplitude  $a$  selbst wäre also um  $15,4\%$  grösser. Das Maximum tritt ein für eine Periode der Kraft  $p = 0,707 n$ , also für einen Ton, der beinahe um eine Quinte tiefer liegt als  $n$ . Der Ton der freien Schwingung ist

$$= \sqrt{n^2 - k^2/4} \\ = 0,866 n,$$

also etwa um eine Terz tiefer als  $n$ .



Für  $k = n/2$  liegt das Maximum der Amplitude bei  $p = 0,9354 n$  und ihr Werth ist nur noch um 3,3% höher als für  $p = n$ . Für schwächere Dämpfung sind die Differenzen viel geringer, z. B. liegt das Maximum der Amplitude für  $k = n/10$  bei  $p = 0,9975 n$ .

Die Phasendifferenz  $\epsilon$  bei der maximalen Amplitude rückt mit wachsender Dämpfung immer weiter von  $90^\circ$  weg, sie ist für  $k = n/10$   $89^\circ$ , für  $k = n/2$   $75^\circ$ , für  $k = n$   $54^\circ 40'$ .

Den im Vorstehenden besprochenen Unterschied zwischen maximaler Energie und maximaler Amplitude habe ich nirgends erwähnt gefunden, und da man meist die Amplitude und nicht die Energie von Schwingungen zu beobachten pflegt, erschien er mir von Interesse.

Würzburg, Phys. Inst. d. Univ., Juni 1896.

---

9. *Ueber die auf einer schweren Flüssigkeit möglichen Wellen von sehr kleiner Höhe;*  
*von Willy Wien.*

---

Die Aufgabe, die Gestalt der Trennungsfläche zweier schwerer Flüssigkeiten aus den Werthen der Geschwindigkeiten ihrer horizontalen Strömungen zu bestimmen, ist von Helmholtz durch ein Näherungsverfahren zu lösen versucht worden, bei dem die Strömungsfunktion in eine convergente trigonometrische Reihe entwickelt wird, von der bei der Erfüllung der Forderung gleichen Druckes nur die ersten Glieder benutzt werden. Ich habe dieses Verfahren benutzt, um verschiedene Fragen, die für die Theorie der Wellen von Wichtigkeit sind, zu beantworten.

Ob eine physikalisch geforderte Grenzbedingung mathematisch genau erfüllt werden muss, oder ob es gestattet ist, eine Annäherung zuzulassen, muss durch eine besondere Untersuchung entschieden werden und hängt ausschliesslich von dem physikalischen Charakter der Grenzbedingung ab. Ich habe in meiner Arbeit über die Gestalt der Meereswellen darauf hingewiesen, dass es unzulässig ist, die Grenzbedingung, welche die Zusammensetzung der Trennungsfläche zweier Flüssigkeiten aus Stromlinien verlangt, anders als mathematisch vollkommen streng zu erfüllen, sobald man der Wellenhöhe bestimmte Werthe vorschreibt und sich nicht vorbehält, diese unbeschränkt klein gegen die Wellenlänge werden zu lassen. Denn sobald sich die Stromlinien der beiden verschiedenen Flüssigkeiten irgendwo, wenn auch nur auf sehr kleine Strecken, schneiden, so bedeutet das ein Hineinpressen der einen Flüssigkeit in die andere, also einen physikalischen Zustand, bei dem Kräfte erregt werden, deren Grösse sich gegen die sonst auftretenden nicht abschätzen lässt.

Wenn dagegen die Bedingung der Gleichheit des Druckes nur annähernd erfüllt wird, so wird ein Zustand dargestellt, der dem gesuchten Gleichgewicht nicht genau entspricht, aber

ihm doch so nahe liegt, als eben durch die Annäherung der Lösung ermöglicht wird, denn alle Zustände, die durch Variation der Wellenform eintreten, sind mögliche dynamische Zustände, die continuirlich zum Gleichgewichte übergeführt werden können.

Alle die verschiedenen Annahmen für die Strömungsfunktion, die verschiedenen Wellenformen entsprechen, geben für verschwindende Wellenhöhe als Wellenlinie eine Sinuslinie. Es lässt sich leicht nachweisen, dass dies allgemein der Fall sein muss. Wenn keine Rotationsbewegung in den Flüssigkeiten vorhanden ist und die Wellenformen sich mit der Zeit nicht ändern, so lässt sich die Strömungsfunktion  $\psi$  und das Geschwindigkeitspotential  $\varphi$ , als komplexe Variable  $\psi + i\varphi$ , als Function der Variablen  $x + iy$  darstellen, wenn  $x$  und  $y$  die rechtwinkligen Coordinaten der den Wellen parallelen Ebenen sind. Dieser Zusammenhang ist auch so möglich, dass sowohl  $\psi + i\varphi$  als  $x + iy$  Functionen eines complexen Argumentes  $\vartheta + i\eta$  sind, das so gewählt wird, dass einem constanten Werthe  $\eta = h$  die Wellenlinie entspricht. Da nun die Wellenlinie periodisch ist und symmetrische Gestalt hat<sup>1)</sup>, so lassen sich sowohl  $\psi$  als auch  $x$  in trigonometrische Reihen entwickeln, die nach dem Cosinus des Vielfachen  $\vartheta$  fortschreiten und deren Coefficienten Functionen von  $\eta$  sind, die für den Werth  $\eta = h$  convergiren, wenn die Wellenhöhe nicht zu gross wird.

Man hat so allgemein für symmetrische Wellen<sup>2)</sup>

1) Es ist mir nicht gelungen, unsymmetrische Wellenlinien mit der Bedingung der Gleichheit des Druckes zu vereinigen, ohne die wesentliche Forderung der Eindeutigkeit der Functionen aufzugeben.

2) Wenn unsymmetrische Wellen möglich wären, so würde die Darstellung gelten

$$\begin{aligned} n x = \text{const.} + A_1 \cos \vartheta + A_2 \cos 2 \vartheta + \dots \\ + B_1 \sin \vartheta + B_2 \sin 2 \vartheta + \dots \end{aligned}$$

Wenn hier die Wellenhöhe sehr klein wird, so ist

$$n x = \eta + C \cos \vartheta_1,$$

wo

$$\vartheta_1 = \vartheta - \delta, \quad \delta = \arctg \frac{B_1}{A_1}, \quad C = \sqrt{A_1^2 + B_1^2}$$

ist. Also auch hier würde die Trennungslinie gegen eine Sinuslinie convergiren.

$$n x = \text{const.} + a_1 \cos \vartheta + a_2 \cos 2 \vartheta + \dots$$

$$n y = -\vartheta + b_1 \sin \vartheta + b_2 \sin 2 \vartheta + \dots$$

Wenn die Wellenhöhe sehr klein wird, so werden es auch  $a$  und  $b$  und wir erhalten

$$n y = -\vartheta, \quad n x = \text{const.} + a_1 \cos n y,$$

sodass eine Sinuslinie von unendlich kleiner Höhe entsteht.

Alle Parameter, die sonst auf die Wellenform Einfluss haben, fallen fort, und die Druckgleichung gibt die einfache Beziehung, bezogen auf ruhende Wellen

$$(1) \quad \frac{g \lambda (s_2 - s_1)}{2 \pi} = s_1 a_1^2 + s_2 a_2^2,$$

wo  $g$  die Beschleunigung durch die Schwere,  $\lambda$  die Wellenlänge,  $s_1, s_2$  die Dichtigkeiten der beiden Flüssigkeiten,  $a_1, a_2$  die Geschwindigkeiten ihrer Horizontalströmung bedeuten.

Diese Gleichung lässt sich auch ableiten, wenn man die Bedingung der Uebereinstimmung der Stromlinie mit der Sinuslinie an der Oberfläche nur annähernd erfüllt, aber die Größenordnung der Wellenhöhe unbestimmt lassen kann. Gleichzeitig kann man zeigen, dass Rotationsbewegungen bei unendlich kleiner Wellenhöhe und der Sinuslinie als Trennungsline nicht vorhanden sein können.

Wir legen das Coordinatensystem im Raume fest,  $x$  vertical,  $y$  horizontal und nehmen an, dass die Bewegung überall parallel der  $xy$ -Ebene vor sich gehe. Die Componenten der Geschwindigkeit seien  $u$  und  $v$ .

Die Gleichung der Continuität

$$\frac{\partial u}{\partial x} + \frac{\partial v}{\partial y} = 0$$

bedingt die Existenz einer Function  $\psi$ , sodass

$$u = \frac{\partial \psi}{\partial y}, \quad v = -\frac{\partial \psi}{\partial x}$$

ist. Bedeutet  $p$  den Druck,  $s$  die Dichtigkeit, so geben die hydrodynamischen Gleichungen

$$-g - \frac{\partial p}{\partial x} \frac{1}{s} = \frac{\partial \psi}{\partial y} \frac{\partial^2 \psi}{\partial x \partial y} - \frac{\partial \psi}{\partial x} \frac{\partial^2 \psi}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 \psi}{\partial t \partial y}$$

$$-\frac{\partial p}{\partial y} \frac{1}{s} = -\frac{\partial \psi}{\partial y} \frac{\partial^2 \psi}{\partial x^2} + \frac{\partial \psi}{\partial x} \frac{\partial^2 \psi}{\partial x \partial y} - \frac{\partial^2 \psi}{\partial t \partial x}.$$

Durch Elimination von  $p$  ergibt sich

$$(2) \quad \frac{\partial \Delta \psi}{\partial t} + \frac{\partial \psi}{\partial y} \frac{\partial \Delta \psi}{\partial x} - \frac{\partial \psi}{\partial x} \frac{\partial \Delta \psi}{\partial y} = 0,$$

wo

$$\Delta \psi = \frac{\partial^2 \psi}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 \psi}{\partial y^2}$$

ist. Wenn die Bewegung stationär ist, so wird  $\partial \Delta \psi / \partial t = 0$  und es folgt als Integral  $\Delta \psi = f(\psi)$ , wo  $f$  eine beliebige Function eines Argumentes ist. Dann ist die Integralgleichung für  $p$

$$\frac{p}{s} = \text{const.} - \frac{1}{2} \left\{ \left( \frac{\partial \psi}{\partial x} \right)^2 + \left( \frac{\partial \psi}{\partial y} \right)^2 \right\} + \int f(\psi) d\psi - g x.$$

Soll nun eine horizontale Strömung vorhanden sein, so ist zu setzen

$$\psi = \psi_1 - a x,$$

wo  $a$  die Geschwindigkeit der Strömung ist und  $\psi_1$  die durch die Wellenbewegung hervorgerufenen Geschwindigkeiten gibt. Für  $x = \infty$  wird  $\psi_1 = 0$ .

Aus (2) folgt

$$\frac{\partial \Delta \psi_1}{\partial t} + \frac{\partial \psi_1}{\partial y} \frac{\partial \Delta \psi_1}{\partial x} - \frac{\partial \psi_1}{\partial x} \frac{\partial \Delta \psi_1}{\partial y} + a \frac{\partial \Delta \psi_1}{\partial y} = 0.$$

$\psi_1$  muss eine solche Function sein, dass in den Gleichungen  $\psi_1 = \text{const. } x$  als periodische Function von  $y$  darstellbar ist.

Es müssen demnach die linearen und die nicht linearen Glieder für sich verschwinden, wenn nicht  $\Delta \psi_1 = 0$  ist.

Wir haben also

$$(3) \quad \frac{\partial \psi_1}{\partial t} = -a \frac{\partial \psi_1}{\partial y} \quad \text{und} \quad \Delta \psi_1 = f(\psi_1).$$

Ist die Wellengeschwindigkeit  $\alpha$ , so ist der Ausdruck für  $\psi_1$ , Unveränderlichkeit der Wellenform vorausgesetzt,

$$\psi_1 = \Phi(x, y - \alpha t).$$

Es ist also  $a = \alpha$ , wenn nicht  $\Delta \psi_1 = 0$  ist.

Setzen wir

$$\psi_1 = c e^{-\beta x} \sin \gamma (y - \alpha t),$$

wo  $c$ ,  $\beta$ ,  $\gamma$  Constanten sind, so ist die Gleichung (3) erfüllt, denn es ist

$$\Delta \psi_1 = (\beta^2 - \gamma^2) \psi_1.$$

Wir nehmen als Trennungslinie eine Sinuslinie und setzen als Gleichung dieser Linie

$$F = 0 = x - b \sin \gamma (y - \alpha t)$$

fest, wo  $b$  eine unendlich kleine Constante bezeichnet.

$\lambda = 2\pi/\gamma$  ist die Wellenlänge. Die Bedingung, dass die Oberfläche stets aus Stromlinien gebildet wird, drückt sich durch die Gleichung aus

$$(4) \quad \frac{\partial F}{\partial t} + u \frac{\partial F}{\partial x} + v \frac{\partial F}{\partial y} = 0.$$

Es wird also

$$b \alpha \gamma \cos \gamma (y - \alpha t) + \gamma c e^{-\beta x} \cos \gamma (y - \alpha t) - a \gamma b \cos \gamma (y - \alpha t) - c b \beta \gamma e^{-\beta x} \cos \gamma (y - \alpha t) \sin \gamma (y - \alpha t) = 0.$$

Setzen wir  $c = b(a - \alpha)$  und vernachlässigen Größen von der Ordnung  $b^2$  gegen solche von der Ordnung  $b$ , so ist die Gleichung erfüllt für  $x = 0$ . Da nun  $a = \alpha$  war, so ist überhaupt keine innere Bewegung in der Flüssigkeit vorhanden, also auch keine Rotationsbewegung. *Es ist daher unter den gemachten Voraussetzungen überhaupt keine Rotationsbewegung möglich.*

Ist keine Rotationsbewegung vorhanden, so ist  $\beta = \gamma$  und  $\Delta \psi_1 = 0$  und es existiert ein Geschwindigkeitspotential  $\varphi$ , so dass die Gleichung des Druckes wird

$$p = -sgx - \frac{s}{2} \frac{\partial \varphi}{\partial t} - \frac{s}{2} \left[ \left( \frac{\partial \varphi}{\partial x} \right)^2 + \left( \frac{\partial \varphi}{\partial y} \right)^2 \right].$$

Wir unterscheiden die beiden Flüssigkeiten durch die Indices 1 und 2.

Wir setzen

$$\varphi_1 = c_1 e^{\gamma x} \cos \gamma (y - \alpha t) + a_1 y.$$

Für  $x = -\infty$  wird  $\partial \varphi / \partial y = a_1$ , dort strömt die Flüssigkeit horizontal mit der Geschwindigkeit  $a_1$ .

Auch hier gibt die Gleichung (4)

$$c_1 = b(a_1 - \alpha).$$

Für 2 setzen wir

$$\varphi_2 = c_2 e^{-\gamma x} \cos \gamma (y - \alpha t) + a_2 y,$$

wo  $a_2$  dann die Horizontalströmung für  $x = \infty$  ist.

Aus (4) ergibt sich

$$c_2 = b(\alpha - a_2)$$

und die Druckgleichung liefert

$$\begin{aligned} \text{const.} = g(s_2 - s_1)x + \frac{s_1 a_1^2}{2} - \frac{s_2 a_2^2}{2} - \gamma(a_1 - \alpha)^2 s_1 x \\ - s_2 x \gamma(a_2 - \alpha)^2 \end{aligned}$$

und hieraus

$$\begin{aligned} \text{const.} = \frac{s_1 a_1^2}{2} - \frac{s_2 a_2^2}{2} \\ \frac{g \lambda (s_2 - s_1)}{2 \pi} = (a_1 - \alpha)^2 s_1 + (a_2 - \alpha)^2 s_2. \end{aligned}$$

Dies ist die Gleichung (1), wo jetzt  $a_1$  und  $a_2$  nicht mehr die Strömungen relativ zu den Wellen, sondern die absoluten Strömungen bezeichnen.

Wenn beide Flüssigkeiten keine Rotationsbewegung besitzen, so ist die Gleichheit des Druckes an der Trennungsline identisch mit der Bedingung eines Grenzwertes der Energie bei ruhend gedachten Wellen. Ich habe das Auftreten eines kleinern Energiewertes für fortschreitende Wellen gegenüber dem Energiewerte bei ebener Grenze als hinreichende Erklärung für das Entstehen von Wellen ansehen zu können geglaubt. Hr. Planck hat mich darauf aufmerksam gemacht, dass in diesem Falle die absolute Bewegung des Systems von Einfluss auf die Stabilität sein würde. Da dies nicht der Fall sein darf, so kann der Werth der Energie nur im stationären System zur Entscheidung der Frage nach der Stabilität herangezogen werden. Es ist deshalb die Folgerung von Helmholtz, dass Wellen entstehen, weil sie kleinere Energie besitzen, als das System bei ebener Grenze enthält, so lange als nicht erwiesen zu betrachten, bis Wellenformen gefunden sind, die diesen Energieunterschied auch im stationären System haben.

Bekanntlich lassen sich die Bedingungen an der Oberfläche bei *einer* Flüssigkeit durch die Annahme von Rotationsbewegungen auch bei endlicher Höhe der Wellen streng erfüllen.

Hierbei ist es aber nicht möglich, die Existenz einer zweiten Flüssigkeit von endlicher Dichte über der ersten anzunehmen und die Lösung stellt daher einen der Wirklichkeit wenig entsprechenden Fall des hydrodynamischen Gleichgewichtes dar.

Bemerkenswerth ist aber, dass auch diese strenge Lösung für verschwindende Wellenhöhe eine Sinuslinie für die Oberfläche ergiebt und dass die Rotationsbewegungen als unendlich kleine Grössen zweiter Ordnung fortfallen, sodass wir auf einen Specialfall unserer obigen Ableitung geführt werden.

Charlottenburg, Mai 1896.

---

10. *Neue Versuche über die Fernwirkung  
der Adsorptionskraft und ihre Abnahme bei zu-  
nehmender Dicke der adsorbirten Schichten;  
von W. Müller-Erzbach.*

(Mit einigen Abkürzungen mitgetheilt aus den Sitzungsberichten  
d. k. Akad. d. Wissensch. in Wien. Mathem.-naturw. Klasse; Bd. CV.  
Abth. IIa. April 1896.)

Die Adsorption kann unter Umständen erfolgen, welche deutlich beweisen, dass die molecularen Kraftstrahlen durch eine dem adsorbirenden Körper aufliegende Schicht eines fremden Stoffes hindurch sich noch wirksam zeigen können. Mit zunehmender Dicke der trennenden und die Bewegung der fortpflanzenden Schicht verlieren sie mehr und mehr von ihrer Energie, bis dieselbe schliesslich nicht mehr zu erkennen ist. Durch Anwendung geeigneter Stoffe gelang es, diesen Vorgang genau und überraschend deutlich in der angegebenen Weise zu beobachten, sodass dadurch ein *unbedingter Beweis für die Fernwirkung einer Molecularkraft* gewonnen wurde.

Die bezüglichen Versuche sind vorwiegend mit Eisenoxyd ausgeführt, welches durch schwaches Erhitzen seiner Verbindung mit Wasser gewonnen war. Dasselbe zeigt dem Dampfe von Schwefelkohlenstoff gegenüber ein ausserordentlich starkes Adsorptionsvermögen und kann bei Temperaturen von 8° bis etwa 14° über 35 Proc. seines eigenen Gewichts von jenem Dampfe aufnehmen. Der Schwefelkohlenstoff haftet nachher an der Oberfläche des Eisenoxyds und scheidet sich in Form von dicken Tropfen<sup>1)</sup> ab, wenn man das mit ihm beladene Oxyd in Wasser wirft. Als trennende Schicht war ein Stoff ausfindig zu machen, der sich einerseits an das Eisenoxyd leicht anlegt und andererseits zu Schwefelkohlenstoff sich

1) Verhandl. d. phys. Gesellsch. zu Berlin, 1885. p. 32.

indifferent erweist. Er muss die Bewegung der molekularen Energie übertragen, ohne für sich allein eine solche Energie zu dem ihn berührenden Gase zu besitzen. Die gewünschten Eigenschaften fand ich im Wasser und ebenso im Glycerin. Beide benetzten Eisenoxyd, während sie Schwefelkohlenstoff nicht absorbiren und überhaupt nicht verändern.

Das Eisenoxyd wurde in kurzen Probigläsern von 70 mm Länge und 22 mm innerer Weite innerhalb einer Standflasche mit einer Atmosphäre von Luft und Schwefelkohlenstoffdampf in Berührung gebracht. Sein Gewicht war in Parallelversuchen fast ganz gleich und wechselte überhaupt in den Grenzen von 1,75 und 2,3 g. Ohne Behinderung durch einen aufliegenden Stoff, also bei direkter Berührung, nahmen 1,752 g des, wie bemerkt, schwach erhitzten Oxyds in dem Probiglase in 40 Minuten bei  $16,4^{\circ}$  64 mg Schwefelkohlenstoff auf. Nach 24 Stunden waren es bei etwas sinkender Temperatur 21,8 Proc. und wieder 48 Stunden später über 30 Proc. geworden. Als in einem anderen Falle die Temperatur nur  $8-10^{\circ}$  betrug, zeigte das Eisenoxyd nach 24 Stunden schon eine Gewichtszunahme von annähernd 30 Proc. Beim völligen Ausschluss von Wasserdampf war die Zunahme in einem Falle etwas grösser, in einem anderen kaum verändert. Durch einstündiges stärkeres Erhitzen des Oxyds wurde die Adhäsion des Schwefelkohlenstoffs bedeutend abgeschwächt, sodass sich am ersten Tage nur 13 Proc. und im ganzen nicht über  $23\frac{1}{3}$  Proc. des selben auf dem Eisenoxyd niederschlugen. Der letztere Versuch wurde auf 42 Tage ausgedehnt, doch konnte nach dem zehnten Tage keine grössere Gewichtsveränderung mehr bemerkt werden. Kleinere Veränderungen zeigen sich andauernd nach den Schwankungen der Temperatur.

Wurde das Eisenoxyd mit 9,1 Proc. seines Gewichtes Wasser in einer Reibschale innig verrieben, so war seine Adsorptionskraft unverkennbar abgeschwächt, denn es nahm jetzt bei Temperaturen zwischen 13 und  $14^{\circ}$  in 21 Stunden nur 10,1 Proc. an Schwefelkohlenstoff auf. Durch weiteres Verreiben mit Wasser bis zu 14,2 Proc. wurde die Aufnahme von Schwefelkohlenstoff in 21 Stunden unter ganz gleichen Umständen auf 5,9 Proc. vom Gewicht des ursprünglichen Eisenoxyds vermindert. Als ich aber den Procentsatz des bei-

gemengten Wassers auf 39,7 gesteigert hatte, sodass beim Verreiben ein dunkelbraunes Pulver entstand, war die Eigenschaft des Eisenoxyds, Schwefelkohlenstoff zu binden, völlig verschwunden und das Gewicht des Probirglases blieb in der Atmosphäre jenes Dampfes stundenlang unverändert. Eine gleich nach dem Herausnehmen vorhandene Zunahme von einigen Milligrammen rührte von dem in der Röhre in gasförmigem Zustande befindlichen Schwefelkohlenstoff her und war durch Einblasen von Luft sofort zu beseitigen. Durch Verdunsten des beigemengten Wassers konnte das Eisenoxyd leicht an einzelnen Stellen ganz entblösst werden, sodass hier die unmittelbare Berührung des Schwefelkohlenstoffs ermöglicht wurde. Und in der That nahm ein solches Gemenge von 31,7 Proc. Wasser aus einer schwefelkohlenstoffhaltigen Atmosphäre in 6 Stunden einige Milligramme auf. Von neuem derselben Atmosphäre stundenlang ausgesetzt zeigte es fast genau die frühere Gewichtszunahme, aber der an der Luft schnell verdunstende Schwefelkohlenstoff liess jetzt in dem Probirglase einen gegen den anfänglichen um 9 mg leichteren Rückstand zurück. Durch die längere Einwirkung war also etwas Wasser (0,57 Proc.) durch Schwefelkohlenstoff verdrängt und es waren von diesem im ganzen 1,4 Proc. vom Gewichte des Eisenoxyds adsorbirt. Nachdem das Wasser noch etwas weiter bis zu 26,9 Proc. des Oxyds verdunstet war, wurde es durch längeres Reiben wieder möglichst gleichmässig vertheilt, und thatsächlich bedeckte es das Eisenoxyd nachher so vollständig, dass dasselbe zwei Stunden lang in der Atmosphäre des Schwefelkohlenstoffs keine Veränderung erlitt. Erwägt man demgegenüber, dass dasselbe Eisenoxyd unbedeckt in den ersten 40 Minuten 64 mg Schwefelkohlenstoff aufnimmt, so bleibt kein Zweifel darüber, dass seine Adsorptionskraft über die ihm aufliegende Schicht von 26,9 Proc. Wasser hinaus nicht mehr wirksam ist. Bei 14,2 Proc. Wasser war sie noch ganz erheblich, aber engere Grenzen für ihre Wirkungsweite durch das Wasser hindurch sind bisher nicht festgestellt, und so ist auch die sich anschliessende weitere Frage nicht näher beantwortet, wie der Radius der Wirkungssphäre durch die Wasserbedeckung im Vergleiche zu der Bedeckung durch Schwefelkohlenstoff sich ändert. Nach dem Verhältnisse der

specifischen Gewichte hätte man ohne Berücksichtigung der Contraction auf dem Eisenoxyd für 26,9 Proc. Wasser 33,6 Proc. Schwefelkohlenstoff als diejenige Menge anzusehen, welche das Oxyd in gleicher Höhe bedeckt. Von vornherein erscheint es mir wahrscheinlich, dass die Kraftstrahlen beim Eintritt in ein neues Medium je nach dessen Natur an Energie verlieren, aber bis jetzt habe ich Genaueres darüber nicht festgestellt.

Alle Versuche, das Eisenoxyd mit Schichten von Chlorkalium, Salpeter, Jodkalium oder Chlorcalcium zu bedecken und dadurch unwirksam zu machen, blieben erfolglos. Die dazu benutzten wässerigen Lösungen der Salze wurden auf dem Oxyd vorsichtig verdampft, sodass alles Wasser entfernt war; aber die Flüssigkeitshaut wird dabei jedenfalls zuletzt zerrissen und eine vollständige Bedeckung des Oxyds verhindert.

So erschien die Menge des später adsorbirten Schwefelkohlenstoffs zwar vermindert, aber trotz hoher Procentsätze an vorhandenen Salzen blieb sie stets noch ziemlich beträchtlich. Erst wenn durch Condensation das trockene Gemenge befeuchtet oder von der Lösung nicht alles Wasser verdunstet wurde, dann erschien sofort die Adhäsion des Schwefelkohlenstoffs bedeutend vermindert. So nahm Eisenoxyd mit 20,4 Proc. Wasser und 15,1 Proc. Jodkalium in 19 Stunden nur 12 mg oder 0,54 Proc. Schwefelkohlenstoff auf und in ähnlicher Weise erwiesen sich 13 Proc. Wasser mit 18,2 Proc. Chlorcalcium bereits stark hinderlich.

Schwer flüchtiges Petroleum oder Mandelöl, welche an sich den Schwefelkohlenstoffdampf auflösen, behielten diese Eigenschaften auch in dünnen Schichten über Eisenoxyd und veranlassten in kurzer Zeit sehr bedeutende Ablagerungen des Dampfes. Dagegen erwies sich wieder Glycerin als geeignet, das Oxyd vom Schwefelkohlenstoff zu trennen, weil es für sich durch denselben keinerlei Veränderungen erleidet. Es wurde wie das Wasser durch längeres Verreiben möglichst gleichmässig über das schwach erhitzte Eisenoxyd ausgebreitet und zeigte dann das folgende Verhalten.

Procante an Glycerin	Temperatur (annähernd)	Versuchsdauer	Die sich folgenden Gewichtszunahmen nach Procanten vom Gewichte des Eisenoxyds	Im Ganzen auf- genommen
14,8	15,5°	4,1 Stunden	4,7 (84 mg)	
16,4	14—15,4°	19 „	10,1	
21,7	14,4—16,1°	2 <sup>1</sup> / <sub>3</sub> „	1,17	
	—	49 „ (nachher)	10,4	11,6
	—	21 „ „	2,6	14,2
	14,2—16,0°	50 „ „	3,2	17,4
	12,8—14,2°	48 „ „	1,4	18,8
25,2	14,8°	40 Minuten	0,9	
30,9	14—16,8°	20 Stunden 1 Tag 4 Tage	0 0 0	

In dem vorletzten Falle hatte das Gewicht des Eisenoxyds nach dem Entfernen des gasförmigen Schwefelkohlenstoffs aus dem Probiglase um 2 mg zugenommen und dieses Mehrgewicht fand ich auch bei der Beendigung des Versuches. Vielleicht war etwas Schwefelkohlenstoff durch Diffusion eingedrungen oder das Glycerin hatte Wasserdampf aus der Luft aufgenommen, es ist nicht weiter aufgeklärt.

Das eine Resultat ergiebt sich aber mit der grössten Bestimmtheit, die Strahlen der Adsorptionskraft sind durch Glycerinschichten ebenso wie durch Wasserschichten von geringer Dicke hindurch bis zu einer gewissen Grenze noch wirksam und ihre Energie wächst, wenn die Dicke der trennenden Schicht abnimmt. Die Fernwirkung dieser Molecularkraft ist damit unmittelbar nachgewiesen, und sie erscheint derjenigen eines Magnetpols ganz analog.

Engere Grenzen für die Beseitigung der Adhäsion an das Eisenoxyd als eine Glycerinschicht von 25,2 oder von 30,9 Proc. sind nicht festgestellt, obgleich die Vergleichung der Schichthöhen noch dadurch ein besonderes Interesse gewinnt, dass Glycerin mit Schwefelkohlenstoff fast dasselbe specifische Gewicht besitzt. Dagegen habe ich einige Versuche mit dem stärker erhitzten Eisenoxyd von schwächerer Adsorptionskraft angestellt und es zeigte sich auf das deutlichste, dass auf diesem geringere Procentsätze von Glycerin ungleich stärker

abschwächten als vorher. Eine nur 20 Minuten lang bis zur vollen Rothgluth erhitztes Eisenoxyd nahm bei ähnlichen Temperaturen, wie sie oben angegeben sind, unter einer Glycerindecke von 21,9 Proc. in drei Tagen 3,2 Proc., in den folgenden beiden Tagen weitere 1,8 Proc. Schwefelkohlenstoff und dann nichts mehr auf. War das Eisenoxyd aber  $1\frac{1}{4}$  Stunden lang bei voller Rothgluth erhalten, so genügten schon 16,0 Proc. Glycerin, um jede Aufnahme von Schwefelkohlenstoff zu verhindern, während eine dünnerne Glycerinschicht wieder eine mässige Adsorption zuliess. Durch einen Ueberschuss an Glycerin unwirksames Eisenoxyd mit freiem Oxyd vertrieben, adsorbirt normal die dem neuen Procentsatz entsprechende Menge an Schwefelkohlenstoff. Die Fernwirkung der Molecularkraft zeigt sich also in allen Versuchen mit Glycerin wie mit Wasser vollkommen deutlich, doch sind die ersteren dadurch vorzuziehen, dass beim Glycerin auch bei längerer Versuchsdauer eine Störung durch Verdunsten ausgeschlossen bleibt.

Für die *Wirkungsweite der Adsorptionskraft* hatte ich früher<sup>1)</sup> in zwei einzelnen Fällen also untere Grenzen 1500 und 1700  $\mu\mu$  abgeleitet. In ähnlicher Weise hatte ich aus der Abschätzung des Maximalwerthes für die Oberfläche der pulverisierten Holzkohle und aus dem Gewichte des von derselben adsorbierten Schwefelkohlenstoffs 1600  $\mu\mu$  als Grenzwerth für den Radius der Wirkungssphäre gefunden<sup>2)</sup>, und ich muss diese Zahl auf 2800  $\mu\mu$  erhöhen, wenn ich die später beobachteten noch stärkeren Adsorptionen mit berücksichtigen will. Nachdem es aber gelungen war, die Wirkung der Adhäsionskraft über ein fremdes Medium hinaus zu verfolgen, lag die Frage nahe, ob sich die Dicke der Trennungsschicht nicht unmittelbar bestimmen liess und nach anderen vergeblichen Versuchen ist es zuletzt möglich geworden, wenigstens annähernd eine solche Bestimmung für das dem Eisenoxyd aufliegende Glycerin auszuführen.

Während Flüssigkeiten auf anderen Flüssigkeiten sich zu äusserst dünnen Schichten ausbreiten können, Overbeck<sup>3)</sup> beobachtete eine Oelschicht von 53  $\mu\mu$  auf dem Wasser, so

1) W. Müller-Erzbach, Verh. d. phys. Gesellsch. **1**. 1885.

2) Naturforschervers. Wien p. 72. 1894.

3) Overbeck, Wied. Ann. **49**. p. 369. 1893.

erscheint ihre Ausbreitung an der Oberfläche von festen Körpern ungleich schwieriger. Eine mattgeschliffene Glasplatte, die mit Glycerin überzogen und dann wiederholt mit Papier derart abgerieben wurde, dass noch eben der Zusammenhang an der Glycerinschicht kenntlich blieb, war nach ihrer Gewichtszunahme in einer durchschnittlichen Höhe von  $4200 \mu\mu$  mit Glycerin bedeckt. Bei der glattgeschliffenen Glasplatte dagegen war bei weniger als der halben Höhe der Glycerinschicht die völlige und ununterbrochene Bedeckung des Glases noch deutlich zu sehen.

Auf die  $4780 \text{ mm}^2$  grosse Oberfläche einer solchen mattgeschliffenen Glasplatte wurde nun das mit 27,8 Proc. Glycerin innig verriebene Eisenoxyd mittels eines breiten Messers aufgedrückt und unter mässigem Druck hin- und hergestrichen. So ging etwas Glycerin zum Glase über und es wurde das Bestreichen bis zur anscheinend gleichmässigen Bedeckung des Glases fortgesetzt. Der Rückstand des pulverförmigen Oxyds liess sich leicht abwerfen und die Oberfläche des Glases wurde dann mit dem Messer und durch nachheriges kurzes Abreiben mit Briefpapier geglättet. Das Glas wog jetzt 32,866 g und war um 0,278 g schwerer geworden. Die Zunahme bestand aus Glycerin und demselben anhaftenden Eisenoxyd. Die Menge des letzteren war zunächst zu ermitteln. Dazu wurde die Glasplatte mit nach oben gekehrter Oxydschicht auf eine Unterlage in eine geräumige mit Wasser gefüllte Porzellschale so eingestellt, dass sie ringsum von Wasser umgeben war. Nach 24 Stunden hielt sie das Eisenoxyd noch ziemlich fest, sie wurde getrocknet und gewogen, von neuem in Wasser gebracht, bis zum Sieden des Wassers erwärmt und wieder gewogen. Die beiden letzten Wägungen ergaben nicht ein Milligramm Unterschied, also war schon durch die Einwirkung des kalten Wassers alles Glycerin aufgelöst. Die Glasplatte wog mit dem Eisenoxyd 32,804 g, also waren 0,226 g Eisenoxyd vorhanden und 0,062 g Glycerin verschwunden. Die 216 mg Eisenoxyd waren vorher bei 27,8 Proc. mit 47 mg Glycerin bedeckt; hätten sie es ganz behalten, was nicht wahrscheinlich ist, so hätte die Glasplatte dem übrigen Eisenoxyd doch mindestens 15 mg Glycerin entzogen.

Ein zweiter Versuch, in welchem die Glasplatte mit einer

grösseren Menge von 27,8 Proc. glycerinhaltigem Eisenoxyd bestrichen wurde, ergab kein wesentlich abweichendes Resultat. Wurde jedoch das Oxyd über eine verhältnissmässig viel grössere Glasplatte gestrichen, so zeigte sich zwar stets mehr Glycerin, als dem auf der Glasplatte zurückbleibenden Eisenoxyd angehörte, aber das so berechnete freie Glycerin bildete eine ungleich dünnere Schicht auf dem Glase als vorher. Das Glycerin haftet durch Adhäsion am Eisenoxyd wie am Glase, die Adhäsion nimmt mit zunehmendem Abstande schnell ab und wird in geringer Entfernung für beide Körper sich wenig unterscheiden. Wenn das Glas dem Eisenoxyd Glycerin entzieht, so gilt das natürlich nur für die vom Oxyd weiter abstehenden Schichten; auch durch längeres Reiben kleiner Oxydmengen auf grösseren Glasflächen gelingt es nie, das Glycerin ganz auf das Glas zu übertragen. Im Gegentheil gibt mit Glycerin ganz dünn bestrichenes Glas stets einen Theil davon an reines Eisenoxyd ab, es handelt sich demnach nur um die Uebertragungen der oberen Schichten und das in dem vorliegenden Versuche durch das *Glas weggenommene Glycerin kann dort unmöglich ebenso hoch aufliegen wie ursprünglich auf dem Eisenoxyd*. Die Dicke der Glycerinschicht auf dem Glase führt also nur auf die untere Grenze ihrer Dicke auf dem Eisenoxyd und da diese bei dem gewählten Procentsatz an Glycerin zugleich ungefähr die Grenze der Wirkungssphäre der durchdringenden Adsorption bezeichnet, so erhält man in der Höhe der auf das Glas übergegangenen Glycerinschicht die untere Grenze für den Halbmesser jener Wirkungssphäre. Auf der Glasfläche von  $4780 \text{ mm}^2$  lagen aber, wie oben angegeben, mindestens 15 mg oder  $12 \text{ mm}^3$  an freiem Glycerin, sodass die Dicke der Schicht  $0,0025 \text{ mm}$  oder  $2500 \mu\mu$  beträgt. Eine ungleiche Vertheilung oder die Unebenheit des angewandten mattgeschliffenen Glasses hatte vielleicht an einzelnen Stellen die Ablagerung einer noch etwas dickeren Glycerinschicht veranlasst. Ueberhaupt ist von einem solchen Versuche ein nach beiden Seiten genaues Resultat nicht zu erwarten, aber alle Erwägungen sprechen für die Zuverlässigkeit des angegebenen als eines Minimalwerthes. *Dass die Molecularkraft der Adsorption in dem Abstande von mindestens  $2500 \mu\mu$  noch wirksam ist, ergiebt sich also ohne irgend be-*

denkliche Voraussetzungen aus einfachen und leicht zu übersehenden Thatsachen.

Für den früher erwähnten Procentsatz 30,9 an Glycerin, bei welchem schon gar keine Adsorption von Schwefelkohlenstoff mehr stattfindet, erhielt ich auf der Glasplatte in mehreren Versuchen theils dünneren, theils dickere Glycerinschichten und als dickste eine von  $2900 \mu\mu$ , was mit der vorhergehenden Beobachtung gut übereinstimmt. Auch die älteren auf andere Weise von mir gefundenen Werthe erweisen sich den neuen gegenüber als von gleicher Ordnung; mehr ist nicht zu betonen und mehr war nicht zu erwarten.

Obgleich ich in zwei früheren Abhandlungen vom Jahre 1886<sup>1)</sup> und 1889<sup>2)</sup> auf Grund meiner Versuche bereits die Behauptung aufgestellt hatte, dass die Anziehungsenergie fester Körper auf verschiedene Schichten adsorbierten Dämpfen nach der zweiten Potenz der Abstände abnimmt, so erschien es mir doch bei der grossen Bedeutung des Gesetzes<sup>3)</sup> wichtig genug, dasselbe noch in weiteren Versuchreihen und in neuer Versuchsanordnung weiter zu prüfen. Die Resultate sind nachstehend mitgetheilt. Das Verhältniss unter den Abständen der Schichten ist dabei nur nach der zweiten der in früheren Untersuchungen benutzten Methoden dadurch bestimmt, dass wegen der überwiegend grossen Grundflächen die Dicke der Schichten dem Prozentgehalt an adsorbierten Dampf proportional angesehen wird. Die Stärke der Adhäsion wurde ebenfalls wie früher durch die Temperaturdifferenz gemessen, um welche man eine Flüssigkeit abkühlen muss, damit sie dieselbe Spannung annimmt, welche man an dem adsorbierten Dampf beobachtet.

Die Dampfspannung wurde zunächst wieder aus der relativen Verdampfungsgeschwindigkeit abgeleitet, später aber durch statischen Druck gemessen. Für beide Messungen sind vorzugsweise, doch unter Berücksichtigung späterer Beobach-

1) W. Müller-Erzbach, Wied. Ann. **28**. p. 684. 1886.

2) W. Müller-Erzbach, Ber. d. k. Akad. d. Wissensch. in Wien. **98**. 21. Februar.

3) P. Bohl hat später (Wied. Ann. **36**. p. 334. 1889) dasselbe Gesetz für die Anziehung von Gasmolekülen abgeleitet.

tungen, die bekannten von Regnault angegebenen Spannungswerte benutzt.<sup>1)</sup>

#### A. Versuche mit dynamischer Druckmessung.

*Benzol.* Die Versuche mit Benzol wurden zuerst so ausgeführt, dass der Zutritt von atmosphärischer Feuchtigkeit während der Verdunstung des Benzols möglichst verhindert wurde. 2,528 g von entwässertem Eisenoxyd nahmen in einem durch Schwefelsäure trocken gehaltenen Raume den Benzoldampf auf und wurden zur Verdunstung in einen tiefen, oben theilweise geöffneten Glascylinder von 5 l Inhalt gebracht. Der Glascylinder war am Boden mit concentrirter Schwefelsäure bedeckt und an den Seiten davon benetzt, sodass der Versuchsraum hinreichend trocken blieb und das Eisenoxyd schliesslich sein ursprüngliches Gewicht genau wieder angab. Das zur Vergleichung des Gewichtsverlustes dienende und bis zur Marke mit reinem Benzol angefüllte Kölbchen befand sich in der Nähe des Glascylinders, sodass die Verdunstung des freien Benzols und des adsorbierten Dampfes bei derselben Temperatur erfolgte. Die Versuchsdauer für die Bestimmung des relativen Dampfdrucks ist in den ersten Fällen und wo es zur Beurtheilung wesentlich erschien, hinzugefügt. Hat man beispielsweise für die Durchschnittstemperatur von 19,7° den relativen Dampfdruck 0,16 gefunden, so ergiebt sich daraus der absolute Druck von  $(74,8)(0,16) = 12,0$  mm, welcher der Temperatur von -11,3° entspricht. Der Unterschied von 19,7 und -11,3° oder 31,0 drückt dann die Zahl der die Energieänderung bestimmenden Einheiten aus. Bei der ersten Versuchsreihe ergaben sich 31,0 Einheiten für den mittleren Procentgehalt 0,5 an Benzol, für 0,4 Proc. aber 52,0 Einheiten, also erhält man den Exponenten  $x$  einfach aus der Gleichung

$$\left(\frac{0,5}{0,4}\right)^x = \frac{52,0}{31,0} \quad \text{oder } x = 2,3.$$

1) Regnault, Näheres darüber Ber. d. k. Akad. der Wissensch. in Wien 10—13. 1896.

Prozent-gehalt	Versuchs-dauer in Stunden	Durch-schnitts-temperatur	Relativer Dampf-druck	Wärme-einheiten	Ex-ponenten
1,08	18,6	20,1°	0,68	9,0	1,8
0,64	5,8	19,6	0,44	15,6	2,5
0,5	15,4	19,7	0,16	31,0	2,3
0,4	24,5	18,2	0,086	52,0	—

Ein anderer Versuch wurde mit 3,367 g Eisenoxyd angestellt, welches längere Zeit an der Luft gelegen und etwas Wasser aufgenommen hatte. Es wurde an gewöhnlicher Luft mit Benzoldampf beladen und ebenso durch Verdunsten des Benzols wieder frei. Sein Gewicht war nachher bis auf eine Zunahme von nicht ganz 2 mg das ursprüngliche, was die Annahme wahrscheinlich macht, dass das Benzol bei der Adsorption sich einfach an die Oberfläche des mit etwas Wasser verbundenen Eisenoxyds anlegt und beim Verdunsten von dort wieder verschwindet.

Prozent-gehalt	Versuchs-dauer in Stunden	Temperatur	Relativer Dampf-druck	Wärme-einheiten	Ex-ponenten
1,30	5,8	19,6°	0,79	4,8	1,5
0,91	15,4	19,7	0,70	7,1	1,7
0,46	15,4	18,4	0,26	22,9	—

Die Adsorptionsanziehung erscheint etwas schwächer als bei dem wasserfreien Eisenoxyd, aber die Exponenten nähern sich doch der Zahl 2.

2,149 g wasserhaltiger Thonerde zeigten nach dem analogen Versuche genau das ursprüngliche Gewicht.

Prozent-gehalt	Temperatur	Relativer Dampfdruck	Wärme-einheiten	Exponenten
1,63	18,1°	0,86	8,0	—
1,3	17,0	0,765	5,3	2,5
0,96	16,9	0,66	8,0	1,9
0,91	17,5	0,59	10,2	2,1

Die Exponenten liegen wieder näher bei 2, was nach den unter B mitgetheilten Beobachtungen zum Theil jedenfalls durch die grössere gegenseitige Nähe der auf ihren Dampfdruck untersuchten Benzolschichten veranlasst wird.

*Vierfach-Chlorkohlenstoff.* Bei den Adsorptionen von Vierfach-Chlorkohlenstoff durch Thonerde oder Eisenoxyd ist es mir trotz mehrfacher Versuche nicht möglich geworden, übereinstimmende Resultate zu erhalten. Ob das von der geringeren Anziehungsenergie oder ob es von anderen Umständen abhängt, weiss ich bis jetzt nicht zu entscheiden. Fein pulverisierte und ausgeglühte Tannenkolhe, die ebenfalls nicht viel von dem Dampfe aufnimmt, gab trotzdem bei geringer Entfernung der adsorbierten Schichten voneinander gute Resultate.

Prozent-gehalt	Versuchs-dauer in Stunden	Tempera-tur	Relativer Dampf-druck	Wärme-einheiten	Ex-ponenten
0,86	1	20,1°	0,275	25,6	—
0,77	2,1	18,9	0,19	32,1	2,0
0,69	1	20,7	0,13	38,9	1,85
0,63	2,3	19,0	0,08	46,5	2,0
0,58	15,5	20,0	0,02	66	1,96

Die Verdunstung von der Oberfläche der Kohle erfolgte in dem oben beschriebenen Glascylinder in Gegenwart von concentrirter Schwefelsäure, doch war der starken Anziehung der Kohle gegenüber nicht alles Wasser zurückzuhalten, denn ihr Gewicht von 1,401 g war am Ende des Versuches um 4 mg grösser. Der Versuch ist daher als ganz einwandfrei nicht anzusehen.

*Schwefelkohlenstoff.* Mehrere Versuche mit stark erhitztem Eisenoxyd von schwächerer Adsorptionskraft ergaben in kleineren Beobachtungsreihen Werthe der Exponenten, die in keinem Falle um mehr als 0,4 von 2 abwichen. Pulverisierte Holzkohle adsorbiert den Schwefelkohlenstoff so lebhaft, dass sie sich merklich erwärmt, wenn man ihn tropfenweise hinzugeibt. Der auf diese Weise oder auch dampfförmig aufgenommene Schwefelkohlenstoff zeigt sich zum Theil so fest gebunden, dass er durch Verdunsten bei gewöhnlicher Temperatur überhaupt nicht entfernt werden kann. Vollständig geschah es nicht einmal durch stundenlanges Erhitzen bis über 100°, und erst durch schwache Rothgluth wurde schnell das ursprüngliche Gewicht der Kohle bis auf eine geringe Abweichung wiederhergestellt. Der letzte Rest des Schwefel-

kohlenstoffs entweicht dabei nicht unzersetzt, denn es treten beträchtliche Mengen an Schwefelwasserstoff auf. Der Procentsatz an solchem fester gebundenen und beim Verdunsten bei gewöhnlicher Temperatur ziemlich constant zurückgehaltenen Schwefelkohlenstoff war nicht einmal für Tannenkohle derselben Herstellung übereinstimmend, und er schwankte nach sechs verschiedenen Beobachtungen zwischen 0,113 und 0,132 vom Gewichte der Kohle. Ich habe nun wegen der vollständigen Analogie mit den früheren Versuchen die Kohle mit dem fester gebundenen Schwefelkohlenstoff als adsorbirenden Körper angesehen und den durch Verdunsten bei gewöhnlicher Temperatur sich wieder abscheidenden Schwefelkohlenstoff nach Procenten des ersteren in Anrechnung gebracht.

Von den ausgeführten Versuchsreihen sind zwei nachstehend mitgetheilt; die erste mit dem grössten 13,2, die zweite mit dem kleinsten Procentsatz 11,3 an fester gebundenen Schwefelkohlenstoff.

Das Anfangsgewicht der Kohle mit diesem Zusatz betrug im ersten Falle 1,595 g.

Procent-gehalt	Versuchs-dauer in Stunden	Tempera-tur	Relativer Dampf-druck	Wärme-einheiten	Exponenten
7,12	1,25	21,7°	0,48	17,8	—
6,4	1	21,8	0,35	24,8	3,1
6,2	1	22,0	0,32	26,8	2,9
6,02	1	22,0	0,28	29,5	3,0
5,8	1	22,1	0,26	31,4	2,8
5,24	3,8	22,1	0,17	39,2	2,6
4,84	2,8	22,0	0,148	42,5	2,2
4,25	15,2	21,8	0,065	54,2	2,2
3,8	6	21,6	0,047	61,4	2,0
3,7	4	20,1	0,041	63,3	1,9
2,38	14	34,0° (an-nähernd)	0,009	89,5	1,8
2,73	14 Tage			92,7	1,5
		19,0°	0,004		1,2

Der Durchschnitt der vom Anfang aus berechneten Exponenten beträgt 2,36, von der Mitte aus erhält man 1,9. Die Verdunstung fand in trockener Luft statt. In der anderen Versuchsreihe betrug das Gewicht der Kohle und von 11,3 Proc. Schwefelkohlenstoff zusammen 2,216 g. Die Kohle war weniger fein pulverisiert.

Procent- gehalt	Versuchs- dauer in Stunden	Tempera- tur	Relativer Dampf- druck	Wärme- einheiten	Ex- ponenten
7,0	8,8	21,8°	0,85	24,8	—
6,5	0,8	21,6	0,80	27,7	1,5
5,7	14,2	21,2	0,13	48,8	2,8
5,0	5,1	20,8	0,075	53,6	2,3
4,7	5	21,8	0,057	57,9	2,3
3,29	24 Tage	19,0	0,007	85,0	1,7

Als Durchschnitt der Exponenten ergiebt sich 2,2.

#### B. Versuche mit statischer Druckmessung.

In diesen Versuchen ist nur die Adsorption von Schwefelkohlenstoff durch schwach erhitztes Eisenoxyd oder durch pulverisierte Holzkohle beobachtet. Weil die Gegenwart von Feuchtigkeit beim Eisenoxyd wie bei der Thonerde die Gesetzmässigkeit in der Verdunstung des Schwefelkohlenstoffs nach den früheren Beobachtungen nicht geändert hatte, weil ausserdem ein vollständiges Fernhalten aller Feuchtigkeit von dem Eisenoxyd und erst recht von der Kohle mindestens sehr schwierig erschien, so sind alle Versuche unter voller Sättigung der Atmosphäre mit Wasserdampf ausgeführt.

Eine umgebogene graduierte Glasküvette enthielt in dem geschlossenen kürzeren Schenkel das Eisenoxyd und die Kohle, während der offene längere Schenkel durch Wasser abgesperrt war. Zu Anfang des Versuches stand das Wasser im Schenkel so hoch über der äusseren Oberfläche desselben, dass eine Vergrösserung des inneren Luftvolumens um fast ein Drittel des ursprünglichen möglich war, ohne dass die abgesperrte Luft austreten konnte. In dem offenen Schenkel der Glasküvette befanden sich hoch über dem Wasser durch ein Drahtnetz oder durch einen losen Verschluss von Baumwolle festgehalten, in Millimeter getheilte enge Röhren, welche mit Schwefelkohlenstoff gefüllt waren, so enge Öffnungen hatten, dass sie an einem Tage an die Luft bei 13° je 8 oder 12 mg verdunsten liessen. Der Länge eines Millimeters an der äusseren Theilung der Röhre entsprach etwas mehr als 2 mg Inhalt, sodass jedes Milligramm des verdunsteten Schwefelkohlenstoffs abgelesen werden konnte. Diese zuletzt erst ge-

troffene Einrichtung hat den grossen Vorzug, dass beim Einbringen von Schwefelkohlenstoff durch Miteindringen von Luft in den abgesperrten Raum keine Fehler entstehen. Das innere Gasgemenge bleibt ungestört und man braucht nur zeitweise den Stand des Wassers und des Barometers sowie die Temperatur abzulesen. Da nach einem besonderen Versuch 21 mg Schwefelkohlenstoff, die in einer weiteren Röhre in den abgesperrten Raum gebracht waren, von dem bis zu der Grenze meiner Messungen mit Schwefelkohlenstoff gesättigten Eisenoxyd in zwei Stunden absorbirt wurden, so konnte ein nennenswerther Rest von nicht aufgenommenem Dampf durch das in 24 Stunden erfolgende Verdunsten selbst von 12 mg Schwefelkohlenstoff bei meinen Ablesungen nicht vorhanden sein. Der Rauminhalt des Eisenoxyds, der engen Glasröhre des Drahtnetzes etc. war natürlich vom Volumen der abgesperrten Luft in Abrechnung zu bringen. Ebenso jedesmal von dem verdampften Schwefelkohlenstoff als nicht absorbirt der in der Röhre vorhandene Dampf, dessen Gewicht durch das Volumen und den gerade herrschenden Partialdruck  $p_1$  des Schwefelkohlenstoffs und des Druckes innerhalb der Glasröhre  $b_i$  aus aus dem Gewicht von 3.4 mg für 1 cm<sup>3</sup> durch den Factor  $p_1 / p_1 + b_i$  3.4 bestimmt wird. Zwei kleinere Fehler entstanden bei meinen Messungen dadurch, dass nicht immer genau unter demselben Druck und bei derselben Temperatur beobachtet wurde. Die Adsorption ist bekanntlich von beiden Umständen abhängig und wird durch Temperaturänderungen besonders stark beeinflusst. Bei den Dimensionen meines Apparates wurde bei ganz mit Schwefelkohlenstoff gesättigtem Eisenoxyd durch eine Temperaturerhöhung von 1° die Wasserröhre in der Glasröhre um mehr als 9 mm vermindert, während ein Unterschied im äusseren Luftdruck von 16 mm bei unveränderter Temperatur nur eine Veränderung im Höhenstand des Wassers von 11 mm und davon etwas über 3 mm durch vermehrte Adsorption veranlasste. Der letztere Einfluss macht sich also weniger bemerklich, aber vollkommen vergleichbar sind natürlich nur die bei derselben Temperatur und demselben Barometerstand gefundenen Werthe.

Nachdem das Anfangsvolumen des abgesperrten Gases unter Berücksichtigung von dem eingeschlossenen Eisenoxyd,

Glas, flüssigen Schwefelkohlenstoff und dem Glashalter für den gerade herrschenden Luftdruck und die herrschende Temperatur möglichst genau bestimmt ist, hat man sich außerdem den Stand des flüssigen Schwefelkohlenstoffs in der graduirten Röhre zu merken. Man wartet dann einige Tage bis zur weiteren Beobachtung, da die zuerst in minimalem oder gar unendlich kleinem Abstande adsorbierten Dämpfe so innig gebunden werden, dass keine irgend wesentliche Zunahme im Volumen der abgesperrten Luft zu erkennen ist. Macht sich dann die Zunahme bemerklich, so hat man zunächst das ursprüngliche Gasvolumen  $v_1$  nach dem vorhandenen Druck und der vorhandenen Temperatur zu reduciren. Bedeuten  $b_1$  und  $b_2$  die Barometerstände, im Anfang und bei den späteren Versuchen,  $h_1$  und  $h_2$  die Höhen der dem Luftdruck entgegenstehenden Wassersäulen in der Glasmöhre und bedeutet  $t$  den Mehrbetrag an Temperaturgraden bei der späteren Beobachtung im Vergleiche zur ersten, so ergiebt sich der neue Werth  $v_a$  des früheren Volumens  $v_1$  unter den veränderten Umständen aus der Gleichung

$$v_a = \frac{v_1 \left( b_1 - \frac{h_1}{13,6} \right)}{\left( b_2 - \frac{h_2}{13,6} \right) (1 + 0,0037 \cdot t)} = \frac{13,6 b_1 v_1 - h_1 v_1}{(13,6 b_2 - h_2) (1 + 0,0037 \cdot t)}.$$

Die Tension des Wasserdampfes machte erst für Temperaturabweichungen von  $3^\circ$  sich in einer der vorkommenden Einheiten bemerklich. Der Unterschied des wirklich beobachteten Werthes  $v$  und des berechneten ergiebt die Vergrösserung des Volumens  $v_a$  unter dem Gegendruck von  $b_e$  Millimeter Quecksilber. Die Ausdehnung des Gases unter constantem Gegendruck erfolgt durch eine grössere Spannkraft, beide, Volumen und Spannkraft, sind in demselben Verhältniss gewachsen. Will man daher das bei  $b_e$  abgelesene Volumen  $v$  auf  $v_a$  zurückführen, so erhält man den dazu erforderlichen stärkeren Druck  $x$  durch die Gleichung  $v/v_a = x/b_e$ . Da die Vergrösserung der Spannkraft des Gases  $x - b_e$  von dem Dampfdruck des Schwefelkohlenstoffs herröhrt, so gibt man der vorigen Gleichung besser die Form  $v - v_a/v_a = x - b_e/b_e$ , weil man dann in  $x - b_e$  ohne weiteres den Dampfdruck des Schwefelkohlenstoffs erhält. Dabei wird durch  $b_e$  der Zahlen-

werth von  $b_2 - h_2 / 13,6$  dargestellt. Obgleich ich zwei Versuchsreihen mit Eisenoxyd ausgeführt habe, so beschränke ich mich auf die Mittheilung der einen, weil die andere nicht irgend wesentlich abwich. Es kamen 2,010 g Eisenoxyd zur Verwendung, und das Anfangsvolumen der Luft betrug 368 Einheiten (Millimeter der Röhrenlänge) bei  $10,6^\circ$  und einem wirksamen Luftdruck  $b_1 - h_1 / 13,6$  von 742,1 mm. Die Menge des absorbirten Schwefelkohlenstoffs ist nicht in Prozenten, sondern einfach nach ihrem Gewicht angegeben, weil schliesslich doch nur Gewichtsverhältnisse in Betracht kommen.

Absorbirter Schwefel- kohlenstoff mg	Temperatur $^\circ$	Luftdruck $b_2$ mm	$b_e$	$v_a$	$v$	Dampfdruck des Schwefel- kohlenstoffs mm	Wärme- einheiten	Exponenten
15	11,2	752,5	728,1	376,5	395	84,1	37,0	1,2
19	13,4	749	726,9	379	409	57,6	29,6	1,3
24	13,0	761	738,3	372	412	79,5	25,0	1,4
33	11,0	770	747,2	366	409	87,8	18,9	1,6
40	12,6	775,5	752,8	368	424	114,9	15,0	1,7
44	12,8	776	753,0	366	424	119,4	13,3	1,9
48	12,6	768	746,1	370	430	121,0	14,0	2,1
52	12,6	770	748,2	369	436	135,8	11,8	2,1
56	12,8	770,5	748,4	369	440	143,9	10,2	2,2
59	12,5	765	748,8	371	447	152,4	8,6	2,0
64	11,2	777	755,0	361	434	152,7	7,8	2,1
68	11,4	775	754,5	364	439	155,5	7,1	2,5
75	12,2	781,5	761,7	361	442	170,0	5,9	3,0
79	12,7	780,5	759,2	362	448	180,3	5,0	3,3
82	12,9	776	755,6	365	455	186,4	4,4	—

Die Ausführung dieser Beobachtungsreihe erforderte einen Zeitraum von 23 Tagen, und auch nachher sind noch einige Messungen ausgeführt worden. Die Verdunstung und Adsorption des Schwefelkohlenstoffs erfolgte natürlich anfangs viel lebhafter als später, weil der Gegendruck des in der abgesperrten Luft vorhandenen Dampfes mehr und mehr hinderlich wurde. Für die Genauigkeit der Beobachtungen waren, wie schon bemerkt, Veränderungen in der Temperatur am störendsten, weil die geringste Temperaturerhöhung Dampf ausscheidet, der bei dann folgender Abkühlung sich weder gleich verdichtet noch absorbirt wird. Bei steigender Temperatur ist der Fehler

am geringsten, und ich habe meist auf diese Weise beobachtet, weil der Arbeitsraum früh am Morgen am kältesten war und nach einer Temperatursteigerung von etwa  $2^{\circ}$  gegen die Anfangstemperatur erst am späteren Nachmittag sich wieder abkühlte. Trotz des günstigeren Umstandes der Wärmezunahme für sich bald folgende Messungen habe ich doch bei einer Zwischenzeit von einer halben Stunde, in welcher nur eine minimale Menge an flüssigem Schwefelkohlenstoff verdunsten konnte, die Anziehungsenergie also unverändert bleiben musste, beispielsweise 5,7 statt 5,9, und 9,7 statt 10,2 Wärmeeinheiten dafür gefunden. Wiederholt ging auch wieder die Abweichung nicht über 0,1 hinaus, aber man muss die Möglichkeit der grösseren Fehler mit in Rechnung ziehen. Sie sind bei der statischen Messung anscheinend erheblicher als bei der dynamischen Methode, die eine Störung durch ausgeschiedenen Dampf ausschliesst. Anderseits aber bietet die erstere den Vortheil, dass man höhere Spannungen des absorbirten Dampfes noch genau bestimmen kann. Dadurch allein bin ich auf den Umstand aufmerksam geworden, dass die Exponenten für die zuletzt adsorbirten Dampfschichten wachsen. Die erwähnte zweite, mit Eisenoxyd ausgeführte Versuchsreihe bestätigte die Zunahme, und sie erklärt sich ohne weitere Schwierigkeit dadurch, dass bei der Berechnung der Exponenten die für die äusseren Schichten unzweifelhaft abnehmende Dichtigkeit und dadurch vergrösserte Entfernung nicht berücksichtigt ist. Die Zunahme der Exponenten wird zuletzt sehr bedeutend, und es ergab sich z. B. in der obenstehenden Reihe für 88 mg des absorbirten Dampfes bereits der Exponent 4,5. Da außerdem bei den weiter entfernten Schichten die Messungen unsicherer erschienen, ich erhielt für dieselbe Temperatur einmal 2,7 und nachher 3,2 Wärmeeinheiten, so hatte eine weitere Fortsetzung der Versuchsreihe keinen Werth mehr. Dass die Exponenten der Anfangsglieder unter 2 liegen, kann wegen der Wiederholung Versuchsfehlern nicht zugeschrieben werden. Ich möchte es am ersten damit erklären, dass das Eisenoxyd, welches eine geringe Menge Wasser stark festhält, in die ihm nächsten Schichten aus der feuchten Luft etwas Wasser aufnimmt, und dass dadurch der Abstand aller Schwefelkohlenstoffschichten vergrössert wird, was für die nächsten eine

relativ beträchtlichere Verminderung der Anziehungsenergie zur Folge haben würde. Fraglich bleibt es ausserdem, wie schon bemerkt ist, ob die für die Anfangsresultate maassgebenden, aber durch Beobachtungen nicht controlirten Werthe des Dampfdruckes vom Schwefelkohlenstoff in ganz niedrigen Temperaturen als ausreichend zutreffend angesehen werden dürfen. Bei den später folgenden Gliedern meiner Versuchsreihe mit gleichmässig befriedigenden Resultaten ist das unbedingt der Fall, und daher erhält der Satz von der Abnahme der Anziehungsenergie nach dem Quadrate der Entfernung durch die Ergebnisse der statischen Messung eine neue und wegen der abweichenden Beobachtungsweise doppelt wichtige Bestätigung.

Nach dem früher beschriebenen Verhalten der Holzkohle zu Schwefelkohlenstoff absorbiert sie denselben viel lebhafter als Eisenoxyd, und es ist mir auch keinmal gelungen, durch Aufgiessen von Wasser auf die mit Schwefelkohlenstoff bebadene Kohle den ersteren in grösseren Tropfen abzuscheiden, wie es beim Eisenoxyd ganz leicht geschieht. Ob dabei freilich die stärkere Anziehung der Kohle das einzige Hinderniss war, oder daneben auch die Schwierigkeit, Kohle mit Wasser zu benetzen, liess sich nicht entscheiden. Wurde solche Kohle in einem Probirglase mit Wasser geschüttelt, so liess sich Schwefelkohlenstoff über dem Wasser in der Luft des Probirglases durch den Geruch und als ein mit blauer Flamme brennendes Gas nachweisen.

Um in kurzer Zeit eine Uebersicht über den Verlauf der Adsorption durch Holzkohle zu gewinnen, brachte ich 1,122 g von dem mit 12,3 Proc. Schwefelkohlenstoff fester verbundenen Kohlenpulver in eine 11 mm weite Glasröhre, in welcher ihrem grösseren Querschnitt entsprechend (der innere Durchmesser der zu allen anderen Versuchen benutzten Röhren betrug annähernd 8 mm), auch mehr Schwefelkohlenstoff verdunstete, nämlich 16 mg bei 12,2°. Der Procentgehalt an adsorbirtem Schwefelkohlenstoff war im Vergleich zu den analogen Versuchen mit Eisenoxyd viel bedeutender, bevor sich eine merkliche Zunahme im Volumen der abgeschlossenen Luft zu erkennen gab, ein neuer Hinweis auf die starke Anziehung der Holzkohle.

Adsorbiert Schwefel- kohlenstoff	Temperatur	Luftdruck $b_a^2$	$b_a$	$r_a$	$r$	Dampfdruck des Schwefel- kohlenstoffs	Wärme- einheiten	Exponenten
mg	mm	mm				mm		
54	12,0°	780,3	772,1	203	209	22,8	44,9	1,6
76	11,4	777,2	769,2	208	215	37,5	35,5	2,1
101	9,0	766,3	759,1	203	223	74,7	20,2	2,4
122	12,1	755,3	748,5	211	246	124,1	12,8	—
136	11,3	749,5	745,2	212	253	144,1	8,7	3,7
149	11,2	753,5	747,0	210	258	170,7	4,8	4,9

Bei dem letzten Versuche waren über 13 Proc. Schwefelkohlenstoff adsorbirt, und es zeigt sich in diesem Falle besonders deutlich an den hohen Exponenten, dass bei grossen Mengen des abgelagerten Dampfes die äussersten Schichten loser aufeinander liegen. Man müsste der Rechnung weitere Abstände zu Grunde legen, um den Exponenten 2 zu erhalten, und deshalb könnte man sogar aus den exponentialen Abweichungen die Ausdehnung der Schichten ableiten. Im vorliegenden Falle aber handelt es sich um den Nachweis des Exponenten 2, und dieser ist in der That in allen näher liegenden Schichten wieder zu erkennen. Dass sich die Abweichung in den äusseren Schichten gerade beim Schwefelkohlenstoff zum Unterschiede von Wasser oder auch Benzol so stark bemerklich macht, erregt durchaus kein Bedenken, sondern es lag sogar nahe, sie für den flüchtigsten der drei Stoffe als vorzugsweise wahrscheinlich zu erwarten. Nachträglich finde ich noch ausserdem damit übereinstimmend in einer früheren Untersuchung von mir<sup>1)</sup> die Angabe, dass bei grossen Mengen des von Thonerde adsorbirten Benzols in den Aussenschichten die unter der gewöhnlichen Voraussetzung berechneten Exponenten bis 3,2 über 2 hinausgehen, also ebenfalls erheblich, aber nicht so stark als bei dem noch flüchtigeren Schwefelkohlenstoff.

Zu dem ausführlicheren Versuche über die Adsorption des Schwefelkohlenstoffs verwandte ich 1,040 g einer Holzkohle, welche 12,6 Proc. an inniger gebundenem Schwefelkohlenstoff

1) W. Müller-Erzbach, Wien. Akad. Ber. 21/2. 1889. p. 12.

bereits enthielt. Das Anfangsvolumen der abgesperrten Luft betrug 266 Einheiten bei dem Druck  $b_e$  von 746,4 mm und einer Temperatur von 12,6°.

Adsorbiert Schwefel- kohlenstoff mg	Temperatur °C	Luftdruck $b_2$ mm	Luftdruck $b$			Dampfdruck des Schwefel- kohlenstoffs mm	Wärme- einheiten	Exponenten
			$b$	$v_a$	$v$			
42	12,6	774,2	761,3	261	265	10,7	57,2	1,7 1,4
51	12,8	775,2	762,0	262	269	20,8	47,2	1,8 1,5
58	12,9	766,8	755,1	263	274	31,6	40,2	1,9 1,6
65	12,8	767,5	757,0	263	277	41,9	35,2	2,0 1,7
71	12,6	769,3	757,5	263	280	49,1	32,1	2,2 1,9
79	12,4	763,7	758,1	263	286	66,0	26,0	2,3 1,9
85	10,2	765,8	759,8	260	284	69,8	22,7	2,3 1,8
90	10,2	775,8	765,1	158	286	83,2	20,3	2,4 —
94	11,8	773,3	763,2	262	293	90,5	18,7	2,4 2,2
98	13,4	779,8	769,7	259	296	110,1	16,7	2,4 2,3
106	12,2	781,2	771,1	258	298	119,8	18,6	2,3 2,4
110	12,0	779,5	769,3	259	304	134,0	11,9	2,0 2,7
116	12,9	775,2	766,1	260	308	141,8	10,6	1,7 2,5
127	13,2	780,0	771,1	259	311	154,8	9,0	— 2,4
135	13,4	774,2	765,1	261	318	167,1	7,4 (7,2)	3,4 2,5

Die adsorbirende Holzkohle war, wie bemerkt, von der des Vorversuches verschieden, aber die Stärke der Adsorption ergibt sich doch für beide ziemlich gleich, wenn man beachtet, dass das Gewicht der benutzten Kohle im zweiten Falle um ein Drittel geringer war als im ersten. Mit 135 mg adsorbierten Schwefelkohlenstoffs wurde wieder die Grenze erreicht, an welcher die Exponenten wegen der zu losen Auflagerung über 2 hinausgehen, und deshalb ist die betreffende Beobachtung durch einen Strich abgetrennt. In der übrigen 14gliederigen Reihe erscheint die Annäherung der Exponenten an 2 vollständig genügend, und es wird damit zugleich aufs neue bestätigt, dass das benutzte Kraftmaass bei der Adsorption von Wasser oder von Benzol oder von Schwefelkohlenstoff trotz der völlig verschiedenen Constanten auf das gleiche Ergebniss führt. Je nach dem Ausgangsgliede fallen die Exponenten im einzelnen Falle wegen der Versuchsfehler oder der unvollständigen Erfüllung der Voraussetzung natürlich etwas

verschieden aus. Gerade in der letzten Reihe ergab ein mittleres Glied bei einer Vertheilung der Fehler nach beiden Seiten hin gute Resultate, und ich habe deshalb die betreffenden Exponenten hinzugefügt. In dieser zweiten Zusammenstellung tritt ausserdem die früher besprochene Zunahme der Exponenten für die Aussenschichten deutlicher hervor.

Nachdem so für das ausgesprochene Gesetz der Fernwirkung der Adhäsionskraft ein reichliches Beweismaterial geliefert ist, möchte ich nicht unterlassen, auf eine beachtenswerthe Erscheinung noch aufmerksam zu machen. Sie zeigte sich sowohl bei der Adsorption von Schwefelkohlenstoff durch Eisenoxyd wie durch Holzkohle, ich habe sie jedoch nur im ersten Falle etwas weiter verfolgt. Wie oben angegeben, kann das schwach erhitzte Eisenoxyd über ein Drittel seines Gewichtes an Schwefelkohlenstoff adsorbiren. Nachdem es 17 Proc. aufgenommen hatte, waren in der umschliessenden Glasküvette durch weiteres Verdunsten von Schwefelkohlenstoff neue Druckänderungen nicht mehr wahrzunehmen. Wurden spätere Beobachtungen unter dem früheren Druck und bei der früheren Temperatur ausgeführt, so war in keinem Falle ein grösserer Unterschied als 1 oder  $1\frac{1}{2}$  mm im Wasserstande zu bemerken, und dieser Unterschied fiel infolge der Nachwirkungen von Änderungen in der Temperatur oder im Druck bald positiv bald negativ aus. Messungen waren also nicht mehr möglich, und ich nahm zunächst an, das weitere Verdunsten von Schwefelkohlenstoff aus der Glasküvette innerhalb der abgesperrten Luft wäre blos eine Folge von Verdichtungen und Verdunstungen, die der Temperaturwechsel veranlasste. Aber ein neuer Versuch mit eingesetzter grösserer und weit geöffneter Verdunstungsrohre bewies das Gegentheil. Nachdem das Eisenoxyd wieder 17 Proc. an Schwefelkohlenstoff adsorbirt hatte, beobachtete ich die folgenden Verdunstungsmengen.

Temperaturgrenze	Verdunsteter Schwefelkohlenstoff
1. 13° und 15°	62 mg in 4 Tagen, an einem Tage $15\frac{1}{2}$ mg
2. 13,5 " 15	75 " " 7 " " " $10\frac{5}{7}$ "
3. 13 " 16	30 " " 6 " " " 5 "
4. 13 " 17	36 " " 6 " " " 6 "
5. 8 " 18	38 " " 9 " " " $4\frac{3}{9}$ "
6. 13 " 17	76 " " 17 " " " $4\frac{1}{2}$ "

Das Eisenoxyd hatte zuletzt über 35 Proc. seines Gewichtes an Schwefelkohlenstoff aufgenommen. Bis nahe an diese Grenze gibt sich in den Verdunstungsmengen vom Schwefelkohlenstoff noch eine starke Abstufung in der Anziehung des Eisenoxyds unzweifelhaft zu erkennen, während die Methode der gewöhnlichen statischen Druckmessung als weniger empfindlich zu ihrem Nachweise versagt.

---

11. *Ueber eine Bestimmung specifischer  
Wärmen mittels des electricischen Stromes;  
von A. Schlamp.*

(XXXI. Ber. d. Oberhess. Ges. f. Nat.- und Heilk. zu Giessen.)

L. Pfaundler<sup>1)</sup> hat im Jahre 1869 eine Methode specifischer Wärmebestimmung angegeben, die sich auf das Joule'sche Gesetz gründet. Wenn die Widerstände  $\omega_1$  und  $\omega_2$  hintereinander geschaltet, vom Strom durchflossen werden, so sind die entwickelten Wärmemengen:

$$Q_1 = c \cdot i^2 \omega_1 t \quad Q_2 = c \cdot i^2 \omega_2 t.$$

Befinden sich die Widerstände  $\omega_1$  und  $\omega_2$  in zwei mit den Flüssigkeitsmengen  $m_1$  und  $m_2$  gefüllten Calorimetern, bedeuten ferner  $c_1$  und  $c_2$  die specifischen Wärmen der Flüssigkeiten,  $r_1$  und  $r_2$  die in Betracht kommenden Wasserwerthe der Gefäße, Rührer etc.,  $\Delta t_1$  und  $\Delta t_2$  die corrigirten Temperaturanstiege, so bestehen die zwei Gleichungen:

$$(1) \quad m_1 c_1 \Delta t_1 + r_1 \Delta t_1 = c i^2 \omega_1 t$$

$$(2) \quad m_2 c_2 \Delta t_2 + r_2 \Delta t_2 = c i^2 \omega_2 t.$$

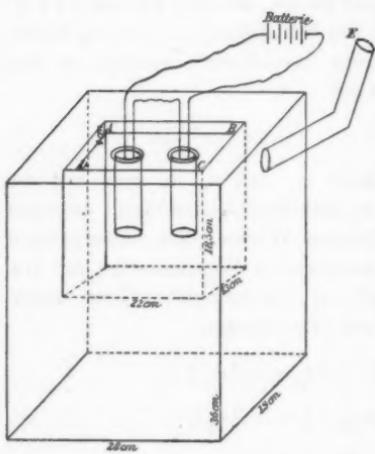
Durch Division von (1) und (2) ergibt sich

$$\frac{m_1 c_1 \Delta t_1 + r_1 \Delta t_1}{m_2 c_2 \Delta t_2 + r_2 \Delta t_2} = \frac{\omega_1}{\omega_2}.$$

Da der Temperaturcoefficient der bei den folgenden Versuchen benutzten Widerstände sehr klein ist, so kann die an  $\omega_1$  und  $\omega_2$  wegen der Temperaturänderung anzubringende Correction vernachlässigt werden. Am besten ist es, wenn das Verhältniss  $\omega_1 / \omega_2$  gleich der Einheit gemacht wird. Die specifische Wärme einer Flüssigkeit muss natürlich gegeben sein, um diejenige der anderen finden zu können. — Ausser Pfaundler

1) L. Pfaundler, Sitzungsber. d. k. Akad. d. Wissensch. 1869 u. 1891.

haben Jamin und Lecher von dieser Methode Gebrauch gemacht. Auf Veranlassung von Hrn. Prof. Dr. Himstedt habe ich nun Versuche darüber angestellt, ob dieselbe auch bei Temperaturen angewandt werden kann, die bedeutend über Zimmertemperatur liegen, indem man von Anfang an die Calorimeterflüssigkeit auf eine höhere Temperatur bringt. Es ist nämlich von Wichtigkeit, zu wissen, einmal wie die specifische Wärme von Flüssigkeiten mit der Temperatur sich ändert und dann diese Grösse auch direct für solche Substanzen zu bestimmen, die erst bei höherer Temperatur flüssig werden.



Gerade im letzteren Falle dürfte das besonders erwünscht sein im Hinblick auf die Beziehung zwischen specifischer Wärme im festen und flüssigen Zustand und latenter Schmelzwärme, die Person<sup>1)</sup> im Jahre 1847 aufgefunden hat.

Zu dem Zwecke befinden sich zwei Calorimeter in einem doppelwandigen Blechkasten von den in der Zeichnung angegebenen Dimensionen. Der Theil *ABCD* mit

seinen zwei runden Ausschnitten liegt 4 cm tiefer wie der obere Rand. Der Blechkasten wird in seinem unteren Theil mit Wasser gefüllt und dasselbe zum Kochen gebracht. Es gelingt auf diese Weise leicht eine Temperatur von 90—93° in den Calorimeterflüssigkeiten zu erreichen und constant zu halten, ohne dass die Strahlung einen grossen Einfluss ausübt. Auf das Rohr *E* wird ein Rückflusskühler aus Metall aufgesetzt. Einmal verhindert man dadurch, dass der Arbeitsraum übermäßig feucht wird, dann erspart man sich das öftere Nachfüllen. Die beiden Calorimeter haben 16 cm Höhe und 6 cm Durch-

1) Person, Ann. de chim. et de phys. 21. 1847.

messer und sind aus ganz dünnem Messingblech hergestellt. Zum Verschluss dienen Holzdeckel. Dieselben sind mit Durchbohrungen für die Widerstände, Rührer und Thermometer versehen. Die Widerstände, jeder 2,2 Ohm, bestehen aus Manganindraht. Den Temperaturcoefficienten der benutzten Drahtsorte bestimmte ich wiederholt zu  $-0,00002$ . Kleine Temperaturdifferenzen der Calorimeter, wie sie bei den Versuchen ausschliesslich benutzt wurden, kommen also gar nicht in Betracht. Zur Messung der Temperatursteigerungen wurden zwei Beckmann'sche Thermometer benutzt, die in  $1/50^0$  getheilt waren. —

#### Ausführung der Versuche.

Beide Calorimeter werden mit Flüssigkeit gefüllt und der Bequemlichkeit wegen im Sandbade auf ca.  $90^0$  erwärmt. Dann setzt man sie in den Heizkasten. Der tiefer liegende Theil desselben wird mit einer Lage Watte bedeckt, um die Strahlung zu verringern. Nach Verlauf einer halben Stunde haben die Temperaturunterschiede der Calorimeter und des Heizkastens sich soweit ausgeglichen, dass ein Versuch gemacht werden kann. Es ist wesentlich, dass die Flüssigkeiten während des Versuches in stetiger Bewegung gehalten werden durch Auf- und Abziehen der Rührer. Geschieht das nicht, so bilden sich wärmere und kältere Schichten; es kommt dann keine gleichmässige Temperatur in den Flüssigkeiten zu Stande. Um die unvermeidlichen Wärmeverluste an die Umgebung in Rechnung zu setzen, wird nach Pfaundler's<sup>1)</sup> Angaben verfahren. 5' vor Stromschluss liest man an jedem Thermometer die Temperatur ab in Intervallen, die um 1' auseinanderliegen. Im Augenblick der letzten Ablesung wird der Strom 2' bez. 3' geschlossen. Nach dem Unterbrechen des Stromes wird 1' gewartet bis die Wärme sich gleichmässig in den Flüssigkeiten vertheilt hat und dann wieder die Temperatur 5' lang abgelesen. Bei einem der Versuche wurden folgende Ablesungen an den Thermometern gemacht:

---

1) Pfaundler, Sitzungsber. d. k. Akad. d. Wissensch. 1891.

Thermometer I	Thermometer II
1,14	2,72
1,15	2,72
1,16	2,72
1,18	2,72
1,20	2,71
Pause von $\frac{1}{2}'$	Stromschluss
...	...
Pause von $\frac{2}{3}'$	Pause von $\frac{2}{3}'$
5,60	7,04
5,52	6,95
5,45	6,88
5,38	6,78
5,32	6,70

Der Strom war  $\frac{4}{5}'$  lang geschlossen. Wir können annehmen, dass während der Erwärmung durch den Strom die Temperatur in jeder Minute sich unter dem Einfluss der Umgebung um den Betrag  $\delta_1 + \delta_2/2$  geändert hat, wenn  $\delta_1$  die Änderung *vor* Stromschluss,  $\delta_2$  die Änderung *nach* Stromschluss bedeutet. Die so corrigirten Temperaturanstiege sind bei

$$\text{I } 4,553^\circ, \quad \text{II } 4,501^\circ,$$

dazu kommt noch eine Correction wegen des herausragenden Fadens. Die in Rechnung zu setzenden Temperaturanstiege sind dann

$$\text{I } 4,593^\circ, \quad \text{II } 4,543^\circ.$$

Nach der letzten Thermometerablesung werden die Calorimeter aus dem Heizkasten genommen und sofort mit ihrem Inhalt gewogen; dann ausgeleert, getrocknet und wieder gewogen. Würde man vor dem Erwärmen wiegen, so würde man eine zu grosse Flüssigkeitsmenge in Rechnung setzen; denn durch das Erwärmen im Sandbade und Heizkasten verdampft von der Flüssigkeit; was während des eigentlichen Versuches verdampft, kann man dagegen vernachlässigen, zumal dieser Verlust auf beiden Seiten stattfindet. Nach Versuchen, die ich darüber angestellt habe, beträgt dieser Verlust bei Nitrobenzol 0,08 g. An die Wägung schliesst sich sogleich die Messung bez. Controllirung der Widerstände an. —

## Prüfung der Genauigkeit der Methode.

Beide Calorimeter werden mit Terpentinöl gefüllt, das im Sandbade auf ca. 90° erwärmt wird. Setzt man die specifische Wärme des Terpentinöls in dem 1. Calorimeter gleich 1, so muss die in dem 2. Calorimeter ebenfalls gleich 1 gefunden werden. In Wirklichkeit findet man einen von 1 etwas verschiedenen Werth.

Die folgende Tabelle enthält die Versuchsresultate.

Menge d. Terpen- tinöls in Gefäß I	Menge d. Terpen- tinöls in Gefäß II	Tempera- turanstieg I	Tempera- turanstieg II	Wider- standsver- hältniss	$c_2$ , wenn $c_1 = 1$ gesetzt	Anfangs- tempera- tur
262,28 g	264,5 g	4,593	4,543	1,0081	0,9976	90°
276,3 „	277,4 „	5,585	5,525	1,0075	1,0002	90,5
275,0 „	276,3 „	5,804	5,747	1,0075	0,9988	91
274,05 „	275,4 „	6,812	6,757	1,0075	0,9970	90
289,95 „	292,6 „	5,409	5,355	1,0071	0,9950	90,5
288,75 „	291,4 „	5,289	5,211	1,0071	0,9980	91

Mittelwerth für  $c_2 = 0,9978$ .

Wasserwerth von I 6,29

„ „ II 6,00.

Die Wasserwerthe setzen sich zusammen aus denjenigen der Gefässe, Rührer, Widerstände, der Messingröhren, welche die Widerstände festhalten, und der Thermometer, Stromstärke 3,5 Amp.

Bei Versuch I war der Strom 2' geschlossen

“	II	“	“	”	$2\frac{1}{2}'$	“
“	III	“	“	”	$2\frac{1}{2}'$	“
“	IV	“	“	”	3'	“
“	V	“	“	”	$2\frac{1}{2}'$	“
“	VI	“	“	”	$2\frac{1}{2}'$	“

Bei den folgenden Versuchen betrug die Stromstärke 3,5 bis 4,5 Amp., die Zeit, während der der Strom geschlossen war, ebenfalls 2—3'.

**Die Bestimmung spezifischer Wärmen von Flüssigkeiten in  
der Nähe von 90°.**

Will man die spezifische Wärme einer Flüssigkeit bei ca. 90° bestimmen, so muss man eine Vergleichsflüssigkeit haben, für welche diese Bestimmung schon gemacht ist. Ich gebrauchte zuerst Terpentinöl. Um die spezifische Wärme des Terpentinöls bei 90° zu ermitteln, wurde in das eine Calorimeter Terpentinöl von Zimmertemperatur, in das andere Terpentinöl von ca. 90° eingefüllt. Das 1. Calorimeter befand sich in einem Holzkasten, das 2. in dem erwähnten Heizkasten. Die spezifische Wärme des Terpentinöls bei Zimmertemperatur wurde aus den Angaben Regnault's<sup>1)</sup> mit Hülfe der Interpolationsformel

$$c_t = 0,4106 + 0,00092 \cdot t$$

erhalten.

Dass diese Formel für die benutzte Terpentinölsorte, wenigstens bei Zimmertemperatur, zulässig ist, davon habe ich mich durch zwei Versuche nach der Mischungsmethode überzeugt. Ich finde  $c = 0,428$  bei 20°. Die Formel ergibt 0,429. —

**Zusammenstellung der Versuche über die spezifische Wärme  
des Terpentinöls bei 13,6° und 93°.**

Menge des Terpentinöls in Gefüll I	Menge des Terpentinöls in Gefüll II	Temperaturanstieg I	Temperaturanstieg II	Widerstandsverhältniss	$\frac{c_2}{c_1}$
289,6 g	289,0 g	6,247	5,269	1,0011	1,1919
289,5 "	287,8 "	6,277	5,325	1,0011	1,1895
293,25 "	274,8 "	5,408	6,861	0,9969	1,1895
289,3 "	276,35 "	5,891	6,697	0,9965	1,1867
288,75 "	276,25 "	5,471	6,777	0,9965	1,1850

Die Versuche 3, 4, 5 wurden mit vertauschten Widerständen und Calorimetern vorgenommen. — Unter  $c_2$  stehen die Werthe für die spezifische Wärme bei 93°, wenn die bei 13,6° gleich 1 gesetzt wird. Nehmen wir  $c_{13,6} = 0,4281$  nach Regnault, so ergeben sich für  $c_2$  folgende Werthe:

1) Regnault, Phys. chem. Tabellen von Landolt-Börnstein 1894, p. 336.

0,5072  
0,5061  
0,5060  
0,5044  
0,5040

Mittelwerth 0,5055 bei 93°.

Die Werthe für  $c_2$  zeigen eine beständige Abnahme, die wohl auf chemische Veränderungen des Terpentinöls beim Erhitzen zurückzuführen ist. Deshalb kam bei den übrigen Versuchen Nitrobenzol zur Anwendung, das immer constante Werthe ergab. Dass die Werthe für  $c_2$  von einem groben Fehler frei sind, zeigen zwei Versuche, die ich mit Terpentinöl von 93° und Nitrobenzol von Zimmertemperatur anstelle. Für die specifische Wärme des letzteren finde ich

0,3468 bei 11°      0,3460 bei 13°.

Regnault<sup>1)</sup> gibt 0,3478 bei 12,5° an.

Versuche mit Nitrobenzol von 12° und 93°.

Menge d. Nitro- benzols in Gefäss I	Menge d. Nitro- benzols in Gefäss II	Tempera- turanstieg I	Tempera- turanstieg II	Wider- standsver- hältniss	$c_{12}$ nach Regnault	$c_{93}$
387,95 g	371,9 „	6,303	7,5094	0,9962	0,348	0,4027
380,7 „	376,85 „	5,248	6,135	0,9960	0,348	0,4029
379,7 „	376,85 „	6,317	7,356	0,9960	0,348	0,4024
380,7 „	385,75 „	6,231	7,026	1,0004	0,348	0,4006
394,86 „	387,68 „	6,359	7,180	0,9993	0,348	0,4021
394,86 „	386,92 „	6,432	7,235	0,9993	0,348	0,4033

Mittelwerth 0,4023 bei 93°.

Die Werthe stimmen bis auf den vierten sehr gut miteinander überein. Da ich aber keinen Versuchsfehler finden konnte, so glaubte ich diesen Werth bei der Berechnung des Mittelwerthes mit berücksichtigen zu müssen. Dieser Mittelwerth wurde bei allen folgenden Versuchen benutzt.

1) Regnault, Phys. chem. Tabellen von Landolt-Börnstein 1894. p. 386.

Versuche mit Nitrobenzol und Anilin, beide auf  
ca. 90° Anfangstemperatur erhitzt.

I Nitro- benzol	II Anilin	I Tempera- turanstieg	II Tempera- turanstieg	Wider- standsver- hältniss	$c$ Nitro- benzol 93°	$c$ Anilin 92,5°
388,2 g	331,9 g	6,376	5,616	0,9983	0,4023	0,5386
387,3 „	331,4 „	7,864	6,953	0,9983	0,4023	0,5361
386,8 „	330,9 „	7,886	6,940	0,9983	0,4023	0,5388

Mittelwerth 0,5378.

Nach Schiff<sup>1)</sup> wird die specifische Wärme des Anilins dargestellt durch die Formel

$$c_t = 0,4706 + 0,0007 \cdot t.$$

Für  $t = 92,5^\circ$  gesetzt, erhalten wir für  $c = 0,5354$ , ein Werth, der nur ca.  $1\frac{1}{2}\%$  kleiner ist, wie der von mir gefundene. —

Die folgenden Untersuchungen erstrecken sich auf solche Substanzen, die bei Zimmertemperatur fest sind, wie Naphtalin,  $\alpha$ -Naphthylamin u. a. Die specifische Wärme solcher Substanzen im flüssigen Zustande bekommt man nach der Mischungsmethode immer in Verbindung mit der specifischen Wärme im festen Zustande und der latenten Schmelzwärme. Die Aufgabe läuft dann darauf hinaus, drei Gleichungen mit drei Unbekannten aufzustellen und zu lösen. Pettersson<sup>2)</sup> macht mit Recht auf die Umständlichkeit der Methode aufmerksam. Störend wirkt bei derartigen Versuchen auch die lange Zeit (50 oder 90' nach Person<sup>3)</sup>), die der erhitzte Körper braucht, um seine Wärme vollständig an das Calorimeterwasser abzugeben. Dadurch werden die Correctionen, die an den Temperatursteigerungen im Calorimeter anzubringen sind, übermäßig gross, worunter die Genauigkeit leidet. Aus diesem Grunde stimmen wohl auch die Werthe der einzelnen Beobachter für die specifischen Wärmen derartiger Körper so schlecht überein. Alluard<sup>4)</sup> macht in der Beschreibung seiner Versuche über das Naphtalin besonders aufmerksam auf die

1) Schiff, Zeitschr. f. phys. Chémie 1. p. 389.

2) Pettersson, Journ. f. prakt. Chémie 24. p. 155 u. 159. 1881.

3) Person, Ann. de chim. et de phys. 21. 1847.

4) Alluard, Ann. de Chim. et de phys. 57. p. 458 u. 462. 1859.

Schwierigkeit specifischer Wärmebestimmungen von solchen Substanzen, welche schlechte Wärmeleiter sind. Die Versuchsanordnung, die ich vorher beschrieben habe, gestattet die specifische Wärme von solchen Substanzen, die erst über Zimmertemperatur flüssig werden, schnell und hinreichend genau zu bestimmen. Ausserdem hat sie noch den Vortheil, dass man die Wärmecapacität für ein kleines Temperaturintervall bekommt. Durch die Wahl passender Flüssigkeiten für den Heizkasten wird man auch im Stande sein, die Aendernng der specifischen Wärme mit der Temperatur verfolgen zu können.

**Naphtalin. Vergleichsflüssigkeit Nitrobenzol. Beide auf ca. 90 erwärmt.**

I Menge d. Naphta- lins	II Menge d. Nitro- benzols	I Tempera- tursteige- rung	II Tempera- tursteige- rung	Wider- standsver- hältniss	$c$ Naphtalin	$c$ Nitro- benzol
341,5	391,98	8,395	7,822	0,9978	0,4271	0,4023
340,6	391,48	6,656	6,161	0,9978	0,4253	0,4023
319,5	396,6	7,507	6,457	0,9974	0,4288	0,4023
320,0	397,2	7,498	6,446	0,9974	0,4284	0,4023
318,7	394,7	7,396	6,344	0,9974	0,4266	0,4023

Mittelwerth für  $c$  (Naphtalin) = 0,4272, für 90,8—99,2° oder bei 94,5°.

Alluard<sup>1)</sup> findet für die specifische Wärme des flüssigen Naphtalins

0,418 zwischen 87 und 127°

0,4174 „ 99 „ 127°.

Er bemerkt, dass er den Versuchen, die sich auf das Intervall 99—127° beziehen, mehr Vertrauen schenke.

Pickering<sup>2)</sup> gibt an 0,4824 für 80—99°.

Batelli<sup>3)</sup> „ „ 0,409 „ 90—95°.

Der Werth, den Alluard angibt, kommt meinem noch am nächsten.

1) Alluard. Ann. de chim. et de phys. 1859.

2) Pickering, Phys. chem. Tabellen von Landolt-Börnstein, p. 336 u. 330.

3) Batelli, Phys. chem. Tabellen von Landolt-Börnstein, p. 336 u. 330.

$\alpha$ -Naphthylamin.

I Menge d. Naphthyl- amins	II Menge d. Nitro- benzols	I Tempera- tursteige- rung	II Tempera- tursteige- rung	Wider- standsver- hältniss	$c$ Naphthyl- amin	$c$ Nitro- benzols
349,7	383,4	6,042	6,495	0,9982	0,4772	0,4023
349,1	382,6	6,128	6,551	0,9982	0,4743	0,4023
356,0	373,0	7,328	8,224	1,0009	0,4740	0,4023
356,8	373,4	5,942	6,721	1,0009	0,4772	0,4023
355,0	372,3	5,971	6,712	1,0009	0,4751	0,4023

Mittelwerth 0,4756 für 91,1—97,3° oder bei 94,2°.

## Nitronaphthalin.

I Menge d. Nitro- naphthalins	II Menge d. Nitro- benzols	I Tempera- tursteige- rung	II Tempera- tursteige- rung	Wider- standsver- hältniss	$c$ Nitro- naphthalin	$c$ Nitro- benzol
402,1	384,6	6,375	6,488	1,0022	0,3903	0,4023
401,1	384,0	7,875	8,005	1,0022	0,3902	0,4023
397,78	400,9	6,431	6,184	0,9978	0,3909	0,4023
396,98	400,4	8,053	7,691	0,9978	0,3883	0,4023
396,48	399,6	6,373	6,118	0,9978	0,3902	0,4023

Mittelwerth 0,390 für 90,9—97,7° oder bei 94,3°.

## Phenol.

I Menge des Phenols	II Menge d. Nitro- benzols	I Tempera- tursteige- rung	II Tempera- tursteige- rung	Wider- standsver- hältniss	$c$ Phenol	$c$ Nitro- benzol
345,7	403,6	6,441	7,606	0,9974	0,5603	0,4023
345,2	403,2	6,245	7,404	0,9974	0,5629	0,4023
344,7	402,8	6,221	7,335	0,9974	0,5599	0,4023
346,1	395,4	6,117	7,452	0,9978	0,5625	0,4023
345,4	394,9	6,085	7,377	0,9973	0,5592	0,4023

Mittelwerth 0,561 für 90,7—97° oder bei 93,9°.

## Paratoluidin.

I Menge d. Para- toluidins	II Menge d. Nitro- benzols	I Tempera- tursteige- rung	II Tempera- tursteige- rung	Wider- standsver- hältniss	$c$ Para- toluidin	$c$ Nitro- benzol
315,1	399,4	7,282	7,589	0,9979	0,5344	0,4023
314,2	398,8	5,875	6,115	0,9979	0,5344	0,4023
310,0	395,5	5,900	6,145	1,0022	0,5382	0,4023
309,5	395,0	5,817	6,05	1,0022	0,5326	0,4023
309,0	394,3	5,873	6,115	1,0022	0,5332	0,4023

Mittelwerth 0,5335 für 91—97,2 oder bei 94,1°.

Auf den freundlichen Rath von Hrn. Privatdocent Dr. Finger wurde das von Merck in Darmstadt bezogene Präparat in heissem Ligroin gelöst und dann auskristallisiren lassen. Auf diese Weise gelang es wasserfreie Krystalle zu erhalten.

Zusammenstellung der Versuchsergebnisse.

Substanz	Spec. Wärme	Temperatur	Molecularwärme
Terpentinöl	0,5055	93°	—
Nitrobenzol	0,4023	93	49,48
Anilin	0,5378	92,5	50,03
Benzol <sup>1)</sup>	0,4814 <sup>2)</sup>	94	37,55
Naphtalin	0,4272	94,5	54,68
α-Naphtylamin	0,4756	94,2	68,01
Nitronaphthalin	0,3900	94,3	67,47
Paratoluidin	0,5335	94,1	57,05
Phenol	0,5610	93,9	52,73
Orthotoluidin <sup>2)</sup>	0,5364	94,0	57,40

Für Nitronaphthalin,  $\alpha$ -Naphtylamin, Paratoluidin liegen Messungen von Batelli <sup>4)</sup> vor. Dieselben beziehen sich jedoch auf Temperaturen, die dem Schmelzpunkt der betreffenden Substanzen, wo starke Änderungen der specifischen Wärme zu erwarten sind, nahe liegen. Eine Extrapolation für die Temperatur 94° hielt ich deshalb für unstatthaft. Für Paratoluidin gibt Batelli Werthe an, die bedeutend grösser sind, wie der von mir gefundene.

$$\begin{aligned} c\text{-Paratoluidin } 40-45^{\circ} & 0,598 \\ 55-60^{\circ} & 0,638. \end{aligned}$$

Die erhaltenen Resultate lassen einige Gesetzmässigkeiten erkennen. Vergleichen wir die specifische Wärme des Benzols, Nitrobenzols, Anilins, so findet man, dass durch Einführung der Nitrogruppe an Stelle von  $H$  die specifische Wärme erniedrigt wird, durch Einführung der Amidogruppe dagegen erhöht. Naphtalin und seine Derivate verhalten sich ebenso. Nitronaphthalin hat eine geringere specifische Wärme als das

1) Benzol siedet zwar bei 80°, aber durch passenden Druck kann man es bis 94° flüssig halten, sodass also die Angabe des Werthes 0,4814 für 94° einen Sinn hat.

2) Schiff, Zeitschr. f. phys. Chemie 1. p. 389.

3) Schiff, Zeitschr. f. phys. Chemie 1. p. 389.

4) Landolt-Börnstein, Tabellen, p. 330.

Naphtalin, Naphtylamin eine höhere. Die Unterschiede in den Molecularwärmen von

- 1. Benzol-Nitrobenzol,
- 2. Benzol-Amidobenzol
- einerseits und
- 3. Naphtalin-Nitronaphtalin,
- 4. Naphtalin-Naphtylamin

sind ungefähr gleich gross:

1.	11,93	}
2.	12,48	
3.	12,70	
4.	13,83	

Paratoluidin besitzt fast dieselbe Molecularwärme wie Orthotoluidin — ein Beweis für den von Reis<sup>1)</sup> aufgestellten Satz, dass isomere Körper von ähnlicher Zusammensetzung die gleiche Molecularwärme haben. —

Giessen, Phys. Institut, April 1895.

---

1) Reis, Wied. Ann. **10**. 1880; **13**. 1881.

## 12. Einige Bemerkungen über Röntgen-Strahlen; von Otto Müller.

1. Bei einem Versuch, Beugungserscheinungen mit Röntgen-Strahlen hervorzurufen, stiess ich auf folgende eigenthümliche Erscheinung. Ich hatte ungefähr 1 m von der Röhre den Spalt eines Spectralapparates aufgestellt, ungefähr 20 cm dahinter ein feinmaschiges Drahtnetz angebracht und etwa 10 cm hinter dem Drahtnetz stand die photographische Platte, in schwarzes Papier eingewickelt. Die Röhre war nach König's Verfahren mit Teslaströmen betrieben und mit zwei hohlspiegelförmigen Electroden versehen, welche die Kathodenstrahlen auf ein Platinblech concentrirten, und so dort eine sehr kleine Strahlenquelle für *X*-Strahlen erzeugten. Man erhält auf diese Weise bekanntlich sehr scharfe Photographien. Ich beleuchtete zunächst das Platinblech und stellte Drahtnetz und Spalt so ein, dass ich etwa zwei oder drei Beugungsstreifen auf jeder Seite des Spaltes sah. Dann wurde an die Stelle des Auges die Platte gebracht und photographirt. Ich erhielt auf der Platte von Beugungsstreifen keine Spur, dagegen war im Schatten der Messingbacken, welche den Spalt bildeten, deutlich das Drahtnetz sichtbar. Die Backen waren etwa 8 mm dick, es war also selbst bei der ziemlich langen Expositionsduer von 20 Minuten nicht zu vermuthen, dass sie so viel Strahlen durchgelassen hätten, um den Schatten des Drahtnetzes auf der Platte erscheinen zu lassen, zumal dieses selbst aus Messingdrähten bestand.

Um die Sache näher zu prüfen, setzte ich nun das Drahtnetz unmittelbar vor die Platte und stellte etwa 20 cm davor einen 5 cm langen und 3 cm dicken massiven Messingcylinder so auf, dass seine Axe in die Strahlenrichtung fiel. Ich erhielt einen etwas verwaschenen Halbschatten des Messingcylinders ohne Kernschatten und in demselben sehr scharf und deutlich durch die ganze Kreisfläche hindurch sichtbar das Drahtnetz.

Es war dies um so auffallender, als bekanntlich bei der König'schen Anordnung selbst einige Centimeter vor der Platte befindliche schattenwerfende Gegenstände noch sehr scharf und deutlich abgebildet werden. Man erhält, wenn die Entfernung zwischen Platte und Gegenstand ungefähr 1 cm beträgt, noch die kleinsten Unebenheiten der Contour scharf ausgeprägt, feine Schraubengewinde, die Riefelungen der Schraubenkopfränder (z. B. bei Zirkelansätzen), Nadel spitzen von Zirkeln und noch kleinere Unebenheiten sind im Negativ deutlich sichtbar. So erschien z. B. auch ein Aluminiumfederhalter, auf welchem das Wort „Mannesmannrohr“ eingeprägt war, und der so gestellt war, dass die Strahlen die Buchstaben tangirten, an dieser Stelle sehr deutlich uneben, man sah jede Vertiefung der Prägung, obwohl diese nur einige Zehntel Millimeter tief ist. Ich glaubte also, die Ausbreitung der Strahlen ginge zwar an der Stelle des Platinblechs, welche von den Kathodenstrahlen getroffen wurde, und welche in meinem Falle nur 2—3 mm im Durchmesser hatte, nach allen Seiten gleichmässig aus, sie pflanzten sich aber im übrigen geradlinig fort, ohne wesentlich diffus zu verlaufen. Dass man mit dem älteren Verfahren, bei welchem eine Hittorf'sche Röhre einfach mit dem Funkeninductor getrieben wurde, sodass ein mehrere Centimeter im Durchmesser haltender Kreis, der Kathode gegenüber, als Strahlenquelle anzusehen war, keine scharfen Schatten erhält, ergiebt sich ja von selbst. Eine grosse leuchtende Fläche kann schon der Halbschatten wegen keine scharfen Schatten geben. Um so auffallender war mir die beobachtete Erscheinung. Es gab nur zwei Möglichkeiten, entweder die Strahlen liefen doch stärker diffus in der Luft, als es die Schärfe der Bilder vermuten lässt, oder es waren durch den Messingcylinder die Strahlen aus ihrer geradlinigen Bahn abgelenkt. Da das Letztere nicht nur niemals bis jetzt beobachtet worden ist, sondern sogar das Gegentheil erwiesen zu sein scheint, dass nämlich die Röntgen-Strahlen nicht einmal durch Magnete abgelenkt werden, so blieb nur die diffuse Ausbreitung übrig.

Ich stellte deshalb den Messingcylinder dicht vor das Drahtnetz und dicht hinter dieses die Platte, und erhielt einen scharf abgegrenzten Schatten des ersteren, ohne eine Spur

vom Drahtnetz in demselben sehen zu können. Nur der der Röhre zugekehrte Rand des Cylinders hatte einen schwächeren Halbschatten geworfen, in welchem das Drahtnetz sichtbar war.

Die Erscheinung ist offenbar darauf zurückzuführen, dass die X-Strahlen diffus verlaufen, dass man also sozusagen um den Messingcylinder herum photographirt. Auch die Stativtheile, welche Drahtnetz oder Messingcylinder halten, zeigen in ihrem Schatten das Drahtnetz, wenn sie weiter von der Platte entfernt sind. Schliesst man die Platte in eine Cassette ein und legt auf deren Deckel cylindrische Gegenstände (wie bei Photographien eines Reisszeuges u. dgl.), so bemerkt man öfters, namentlich wenn die Platten verstärkt werden, in der Mitte des Cylinders eine schwächere Wirkung als am Rande. Die Copie sieht dann aus, als wäre der Gegenstand schwach durchscheinend, sodass man einen von der Mitte nach den Rändern verlaufenden Schatten erhält. Es sind also auch hier diffuse Strahlen um den Körper herumgegangen. Man erhält diese Wirkung erst bei längerer Exposition und auch dann ist sie noch recht schwach, ein Zeichen, dass nur eine kleiner Theil der Strahlen diffus um den Körper herumgeht. Am auffallendsten fand ich dies, als ich den Messingcylinder sehr nahe an die Röntgen-Lampe heransetzte, sodass sein Schatten grösser war, als das Drahtnetz und die photographische Platte. Die Platte war stark verschleiert, aber dieser Schleier war nicht gleichmässig, sondern zeigte deutlich, obwohl schwach, die Maschen des Netzes. Es war also der grösste Theil der Strahlen aufgehalten worden und nur ein kleiner Theil diffus verlaufen. Messungen anzustellen ist mir noch nicht gelungen.

Der ganze Vorgang erinnert an eine Bemerkung Lenard's<sup>1)</sup> dass nämlich bei den von ihm ausserhalb der Vacuumröhre beobachteten Strahlen, welche doch zweifellos auch X-Strahlen enthielten, wenn sie nicht direct die X-Strahlen waren, jedes einzelne Molecul als Hinderniss auftrete. Allerdings scheint diese Trübung bei Lenard grösser zu sein, als bei den oben beschriebenen Versuchen. Lenard fährt nach dieser Bemerkung fort: „werden die Gasmoleküle durch grobe suspendirte

1) Lenard, Wied. Ann. 51. p. 267. 1894.

Theilchen ersetzt, die Kathodenstrahlen durch Licht, so gelangt man zu gleichen Erscheinungen“. Dies gilt auch für meine Versuche. Stellt man nämlich zwischen eine Argandlampe oder eine andere Lichtquelle und einen Schirm einen schattenwerfenden Körper und bringt ein Drahtnetz dicht vor den Schirm, sodass sein Schatten vom Schatten des zwischen Lampe und Schirm gestellten Körpers durchschnitten wird, so erhält man auf der Stelle den Schatten des Drahtnetzes in dem durchschneidenden Schatten, wenn man in den Strahlenweg Lykopodium pulvert. Der zwischen Lampe und Schirm gestellte Körper spielt hier also die Rolle des Messingcylinders, das Lykopodium die der Luftmoleküle. Dieser einfache Versuch, den ich Hrn. Regierungsrath Weinhold verdanke, illustriert also die Verhältnisse auf das Beste. Es genügen die geringsten Trübungen des Mediums (z. B. auch Tabakrauch), um die Wirkung hervorzurufen. Dabei wird der Schatten, welcher das Drahtnetz durchsetzt, merklich heller.

2. Es ist mehrfach die Vermuthung ausgesprochen worden, die Röntgen-Strahlen seien sehr kurzwelliges ultraviolettes Licht. Ich möchte darauf aufmerksam machen, dass dieser Annahme die geringe Durchlässigkeit der Luft für ultraviolettes Licht zu widersprechen scheint. Nach der Untersuchungen von Cornu, Hartley und Schumann ist zu schliessen, das Licht von kleinerer Wellenlänge als  $150 \mu\mu$  selbst äusserst dünne Luftsichten nicht mehr zu durchdringen vermag. Eine Luftsicht von 1 m Dicke absorbiert alles Licht unter  $184,2 \mu\mu$ . Da nun die Luft, soweit bis jetzt bekannt ist, einer der allerdurchlässigsten Körper für X-Strahlen ist, so müssen diese sich vom ultravioletten Lichte unterscheiden, da sie in einer so wichtigen Eigenschaft, wie es die Absorption ist, nicht übereinstimmen. So viel mir bekannt ist, stützt sich die Vermuthung, dass die Röntgen-Strahlen ultraviolettes Licht seien, nur auf Dispersionstheorien, denn die Wellenlänge selbst ist kaum schon mit genügender Sicherheit bestimmt. Diese Theorien allein scheinen mir aber einen solchen Schluss gegenüber der angeführten Discrepanz nicht rechtfertigen zu können.

Chemnitz, Lab. d. techn. Staatslehranst., im Mai 1896.

13. *Werthe der erdmagnetischen  
Elemente zu Potsdam für das Jahr 1895;  
von M. Eschenhagen.*

---

Die photographischen Registrirungen der Schwankungen des Erdmagnetismus geschehen im magnetischen Observatorium zu Potsdam ununterbrochen seit dem Beginn des Jahres 1890. Die erhaltenen Curven werden möglichst schnell bearbeitet und an der Hand von dreimal monatlich erfolgenden absoluten Messungen der Declination, Inclination und Horizontalintensität in absolutes Maass (electrische Einheiten) verwandelt, sodass nach Ablauf von 1—2 Monaten correcte absolute Werthe für jede Stunde gegeben werden können. Näherungswerthe können aber jederzeit mitgetheilt werden.

Da in Deutschland zur Zeit kein zweites Observatorium existirt, welches diese Beobachtungen im gleichen Umfange ausführt, so ist es vielleicht von Interesse, wenn die Mittelwerthe der magnetischen Elemente, welche in Potsdam unter Benutzung sämmtlicher stündlichen Werthe des ganzen Jahres erhalten worden sind, in der wichtigsten physikalischen Zeitschrift alljährlich mitgetheilt werden, desgleichen etwaige besondere Vorkommnisse, wie grössere magnetische Störungen, die geeignet sind, alle mit Instrumenten, die vom Erdmagnetismus abhängig sind, erhaltenen Messungen unbrauchbar zu machen; auf Wunsch werden auch Anfragen über specielle Fälle gern beantwortet.

Von einigen Observatorien, z. B. dem zu Paris, werden auch alljährlich Werthe veröffentlicht, die für Januar 1. gelten, und welche aus den stündlichen Ordinaten der vom 31. December mittags bis 1. Januar mittags registrirten Curven entnommen sind; es ist klar, dass dieselben nicht mit den hier gegebenen, aus  $365 \times 24$  Einzelwerthen abgeleiteten Jahresmitteln zu vergleichen sind und daher auch nicht mit gleicher Sicherheit zur Ableitung der Säcularvariation benutzt werden können. Da von den zurückliegenden Jahren einige wegen des Wechsels der Instrumente noch nicht endgültig bearbeitet sind, beginnen

wir mit dem Jahre 1895 und werden die Mittheilung alljährlich wiederholen. Es ist noch die Bemerkung hinzuzufügen, dass die mitgetheilten Werthe sich hier wie anderwärts nur auf bestimmte Instrumente beziehen können, bei einem Wechsel derselben würden die nöthigen, sehr kleinen Correctionen mitgetheilt werden. Es ist für Declination und Horizontalintensität ein magnetischer Theodolit in Gebrauch, der von J. Wanschaff-Berlin nach meinen Angaben unter Anlehnung an ein Wild'sches Instrument gefertigt ist. Zur Messung der Inclination dient ein Bamberg'sches Nadelinclinatorium.

Werthe für 1895 (Jahresmittel).

Säcularänderung geg. 1894:

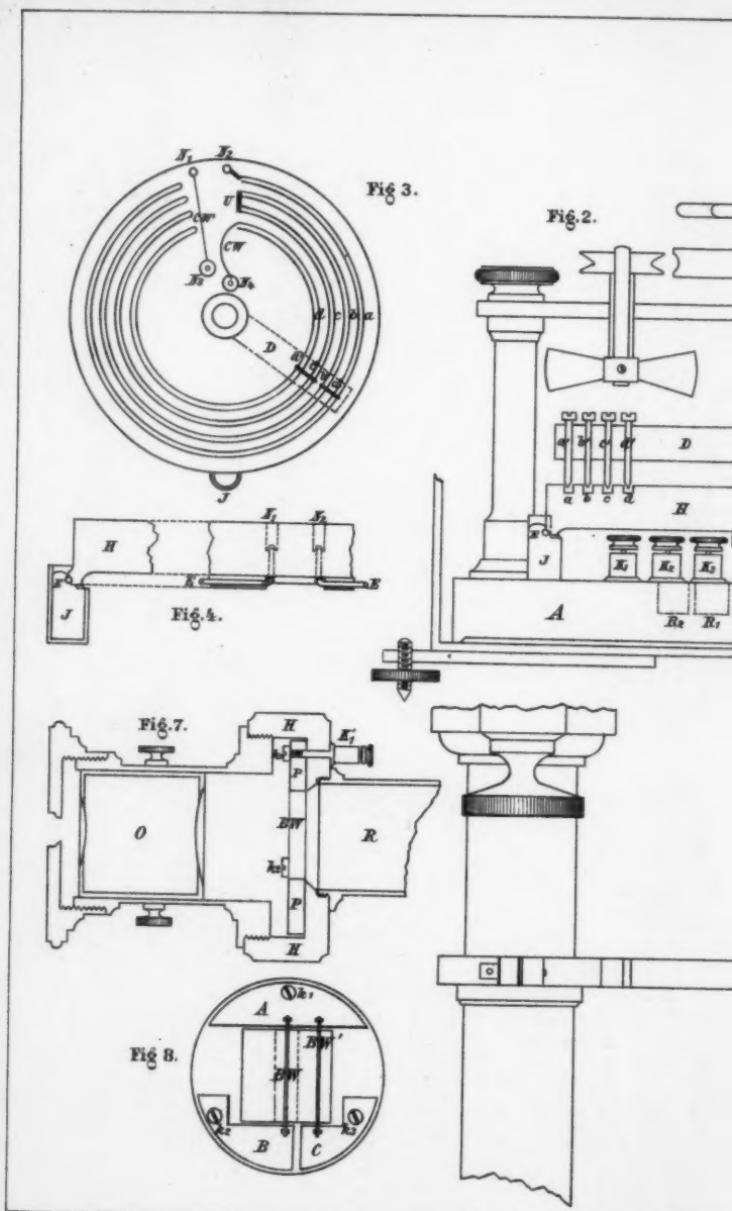
Declination	10° 19,9'	- 5,5'
Horizontalintensität	0,18720 C. S. S.	+ 0,00026
Verticalintensität	0,43392 C. S. S.	Jährliche Ab-
Inclination	66° 39,8'	nahme der Inclin.
Totalintensität	0,47258	etwa 1-2'

Grössere magnetische Störungen fanden statt: 1895 Jan. 18., 19.; Febr. 8., 9., 10., 15., 16.; März 8., 9., 13., 14.; April 11., 12., 23.; Mai 10., 29.; Aug. 10.; Sept. 30.; Oct. 12., 13., 14., 17.; Nov. 9., 10., 11., 12., 24.

Mit Hülfe der von Potsdam mitgetheilten Werthe würde für jeden anderen Ort Deutschlands bis zu einem gewissen Grade von Genauigkeit die betreffende Componente des Erdmagnetismus berechnet werden können, wenn man den Betrag der Differenz dieses Ortes gegen Potsdam ermittelt hat. Nach einer Durchführung der geplanten magnetischen Landesvermessung wird es möglich sein, diese Differenz als Function von Länge und Breite mit etwas grösserer Genauigkeit als bisher zu ermitteln.

Potsdam, 15. Mai 1896.





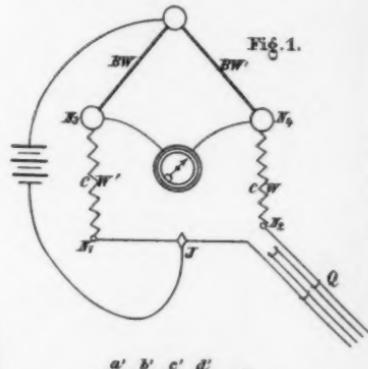
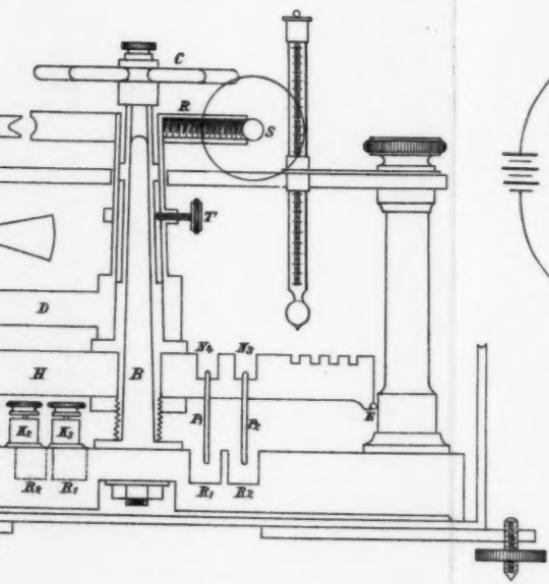


Fig. 5.

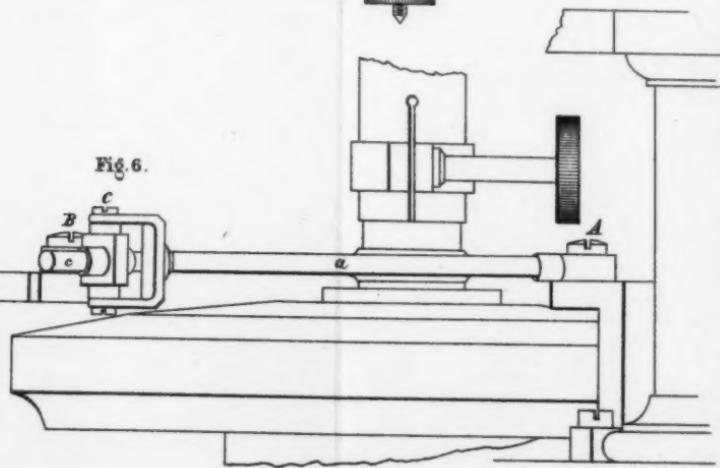
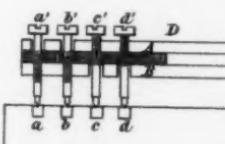
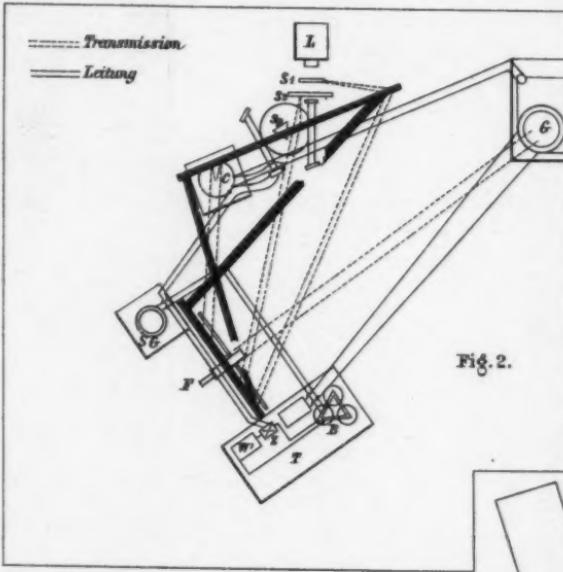


Fig. 6.



*Schaltung*

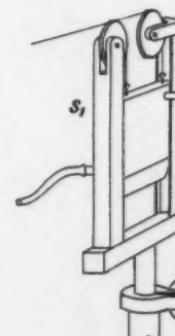
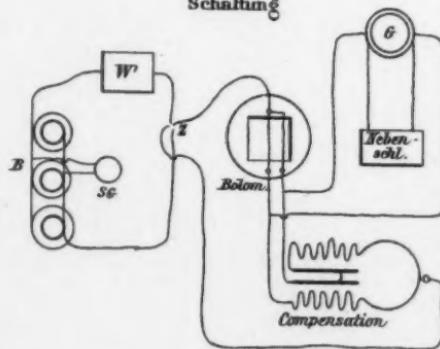
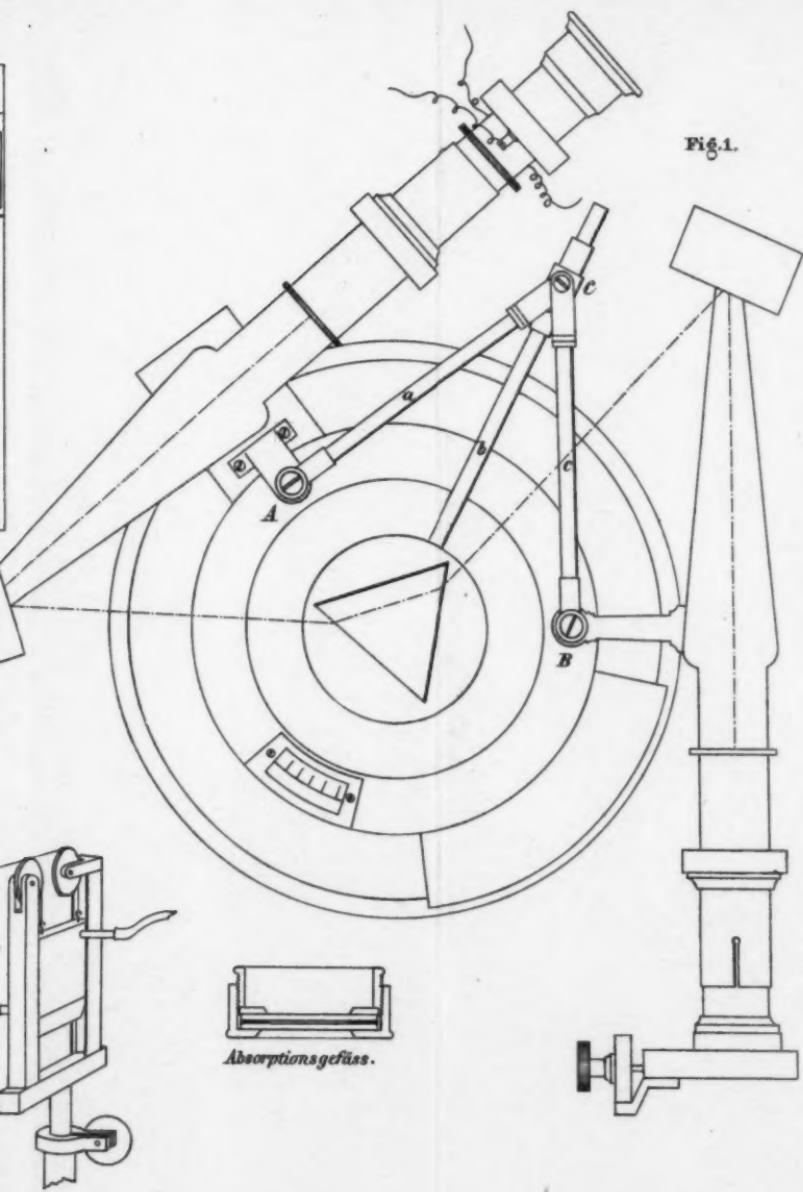
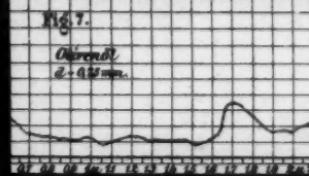
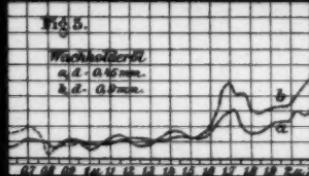
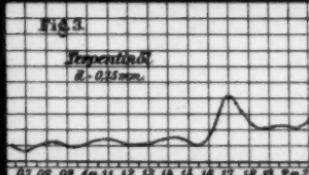
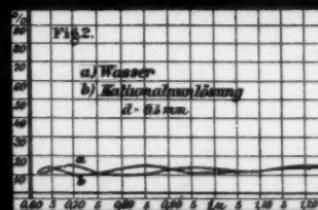
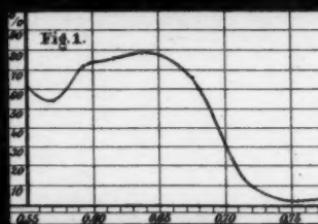
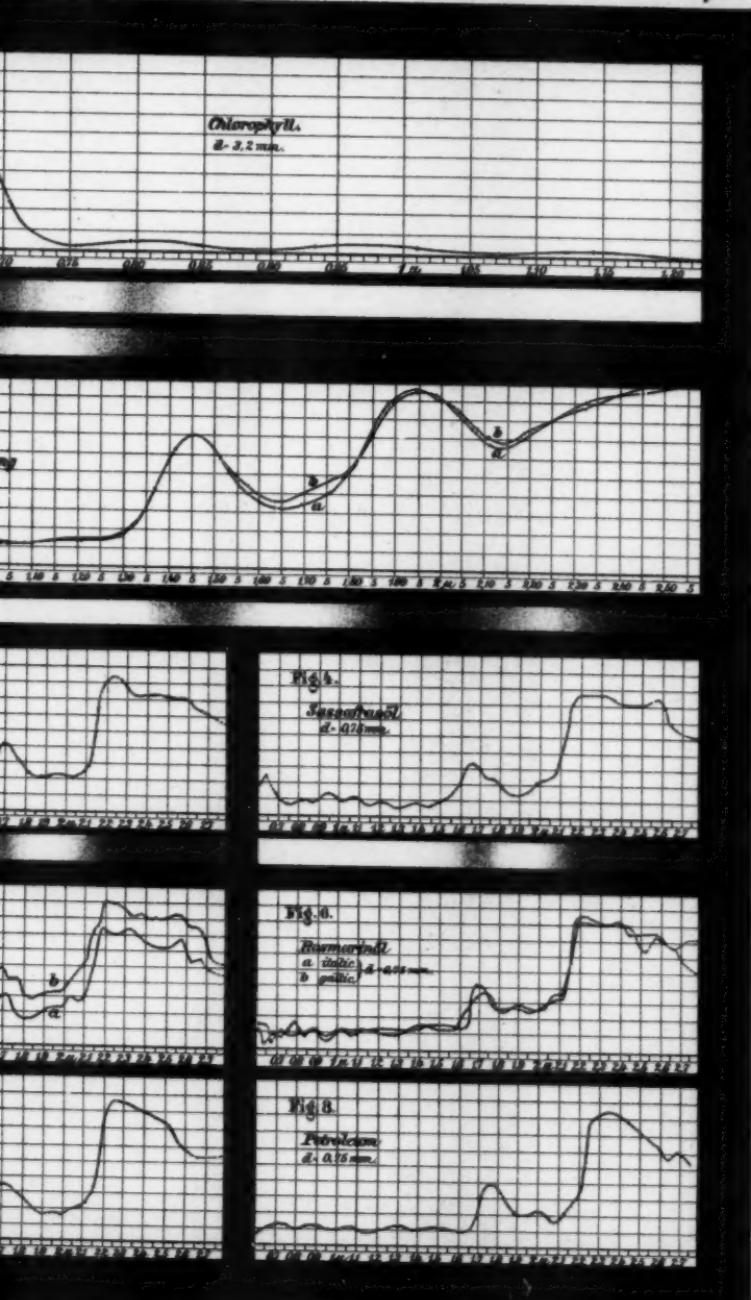


Fig. 1.



*Absorptionsgefäß.*







## Verlag von Johann Ambrosius Barth in Leipzig.

Soeben erschienen:

**POGGENDORFF's biographisch-literarisches Handwörterbuch** zur Geschichte der exacten Wissenschaften, enthaltend Nachweisungen über Lebensverhältnisse und Leistungen von Mathematikern, Astronomen, Physikern, Chemikern, Mineralogen, Geologen, Geographen u. s. w. aller Völker und Zeiten. **Dritter Band** (die Jahre 1858 bis 1883 umfassend). Herausgegeben von Dr. B. W. Feddersen und Prof. Dr. A. J. v. Oettingen. In etwa 15 Lieferungen zum Preise von je M. 3.—

---

**EBERT, Dr. H.**, Prof. d. Physik a. d. Univ. Kiel, **Magnetische Kraftfelder**. Die Erscheinungen des Magnetismus, Elektromagnetismus und der Induktion, dargestellt auf Grund des Kraftlinien-Begriffes. I. Theil. XVIII, 224 Seiten mit 98 Abbildungen und 2 Tafeln. M. 8.—

Der Verfasser hat es versucht, die Lehre vom Magnetismus und der Elektricität durchweg dem neuesten Stande der theoretischen Erkenntnis entsprechend aus den Fundamenten zu entwickeln. Noch fehlt es an einem Lehrbuche, welches die neueren Anschauungen in leicht fasslicher Weise in dem Umfange entwickelt, in welchem sie etwa im den Rahmen einer Vorlesung über Experimentalphysik aufzunehmen sind. Das vorliegende Werk, das in zwei Theilen erscheinen wird, soll diese Lücke auffüllen.

---

**MACH, Dr. E.**, Prof. a. d. Univ. Wien, **Populär-wissenschaftliche Vorlesungen**. X, 335 Seiten 8° mit 46 Abbildungen. Preis broschiert M. 5.—, gebunden M. 5.75.

Inhalt: I. Die Gestalten der Fittigkeit. — II. Über die Cortischen Fasern des Ohres. — III. Die Erklärung der Harmonie. — IV. Zur Geschichte der Akustik. — V. Über die Geschwindigkeit des Lichtes. — VI. Wozu hat der Mensch zwei Augen. — VII. Die Symmetrie. — VIII. Bemerkungen zur Lehre vom räumlichen Sehen. — IX. Über die Grundbegriffe der Elektrostatik (Menge, Potential, Kapazität u. s. w.). — X. Über das Prinzip der Erhaltung der Energie. — XI. Die ökonomische Natur der physikalischen Forschung. — XII. Über Umbildung und Anpassung im naturwissenschaftlichen Denken. — XIII. Über das Prinzip der Vergleichung in der Physik. — XIV. Über den Einfluss zufälliger Umstände auf die Entwicklung von Erfindungen und Entdeckungen. — XV. Über den relativen Bildungswert der philologischen und der mathematisch-naturwissenschaftlichen Unterrichtsfächer der höheren Schulen.

Wissenschaftliche und technische Instrumente  
für  
elektrische und magnetische Messungen  
liefern  
**Hartmann & Braun, Frankfurt a. M.**

Die Firma unterhält ein mit allen modernen Hilfsmitteln  
reich ausgestattetes, unter wissenschaftlicher Leitung stehendes  
Laboratorium.

Der 10 Bogen starke Katalog in 8 Ausgaben — deutsch, englisch,  
französisch — mit 200 Abbildungen und Beschreibungen, enthält ins-  
besondere:

**Galvanometer**  
verschiedener Gattung, mit Angaben über Empfindlichkeit,  
alle Arten von  
**Widerstands-Messinstrumenten,**  
**Normalien**  
nach Modellen der Physikal.-Techn. Reichsanstalt,  
sämmtliche von **Fr. Kohlrausch** konstruirten Apparate,  
**neues Instrumentarium für Schulzwecke,**  
**Ampère- u. Voltmeter, Wattmeter, Coulombmeter**  
für Gleich- und Wechselstrom.

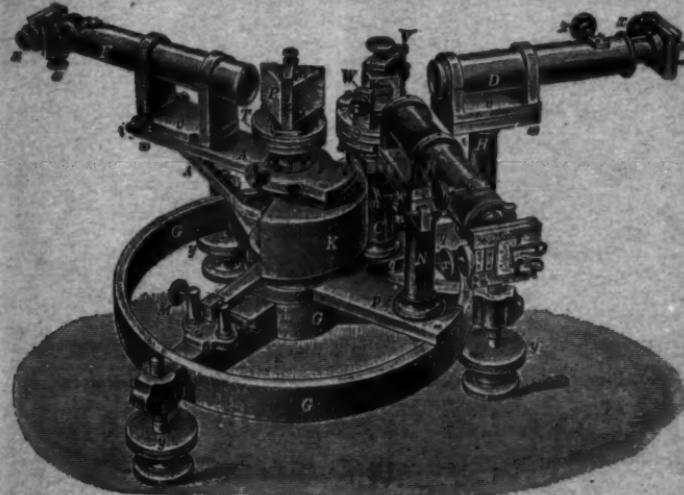
Das beste Lehrbuch der Experimentalphysik  
ist das soeben in 3. (Doppel-) Auflage er-  
scheinende Buch von **Dr. E. v. Lommel**, ord.  
Prof. der Physik an der Univers. München.  
Der Umstand, dass 1893 die 1., 1895 die 2.  
und 1896 die 3. Auflage erschien, spricht  
wohl am besten für die Güte desselben. Der  
Preis ist denkbar billig: M. 6.40, geb. M. 7.20.

Leipzig.

Joh. Ambr. Barth.

**Franz Schmidt & Haensch,**  
Werkstätten für Präzisions-Mechanik und Optik,  
Berlin S., Stallschreiberstr. No. 4.

(Telegramm-Adr.: Optiker Berlin. — Fernsprechanschluß: Amt IV, No. 315.)



**Polarisations-Apparate für wissenschaftlichen Gebrauch nach Landolt-Lippich, Laurent, Wild etc. (Neu: Halbschatten-Apparat mit dreitheiligem Gesichtsfelde, D. R.-P. No. 82523.)**

**Spectral-Apparate.**

**Spectrometer in verschiedenen Constructionen.**

**Spectrophotometer nach von Vierordt, Glan, König und Lummer-Brodhun (siehe Abbildung).**

**Photometer nach Weber und Lummer-Brodhun.**

**Projections-Apparate für electrisches und Zirconlicht.**

**Photographische Vergrößerungs-Apparate.**

**Apparate zur Microphotographie opaker Gegenstände.**

**Optische Blätter zur objectiven Darstellung der Polarisation, Spectroscopic und Microscope.**

**Ableseformrohre, Ablesemicroscope.**

— Neue Constructionen für wissenschaftlichen Gebrauch nach Angabe bzw. Zeichnung werden correct und prompt ausgeführt. —

**Presseote gratis und franco.**

## Lichtelektrische Apparate

nach Elster und Geitel — Apparate für Tesla's Versuche mit Hochfrequenzstrom-Vacuumröhren nach Geissler, Hittorf, Crookes, Lecher. Apparate nach Lenard und Röntgen.

Louis Müller-Unkel, Braunschweig

(Inhaber: L. Müller-Unkel u. R. Müller-Url.)

### Gülcher's Thermosäulen mit Gasheizung.

Vortheilhafter Ersatz für galvanische Elemente.

Constante electro-motorische Kraft.

Geringer Gasverbrauch.

Hoher Nutzeffekt.



Keine Dämpfe  
kein Geruch.

Keine Polarisation, da  
bei keine Erschöpfung.

Betriebsstörungen  
ausgeschlossen.

D. R. Patent No. 44140.

Alleiniger Fabrikant: Julius Pintsch,  
Berlin O., Andreasstr. 72/73.

## Physikalische Apparate, Funkeninductoren

für Röntgen's und Tesla's Versuche.

Elektrische Messapparate, Widerstände etc.

in bester Ausführung unter Garantie der Genauigkeit.

— Preislisten kostenlos. —

Meiser & Mertig, Dresden-N.A.

## Max Kaehler & Martini

BERLIN W.

Wilhelmstr. 50.



Fabrik und Lager chemischer Apparate.

Wir fertigen in unserer Glasbläserei

evacuirte Röhren nach Röntgen

an; dieselben funktionieren vorzüglich. Außerdem empfehlen wir:  
Batterien, Funkengeber, Quecksilber-Luftpumpen etc.  
zu den Röntgen'schen Versuchen dienend.

# Vierspuliges astatisches Spiegelgalvanometer,

construit von

Dr. du Bois und Dr. Rubens.

Spiegelgalvanometer nach d'Arsonval.

Funkeninductoren

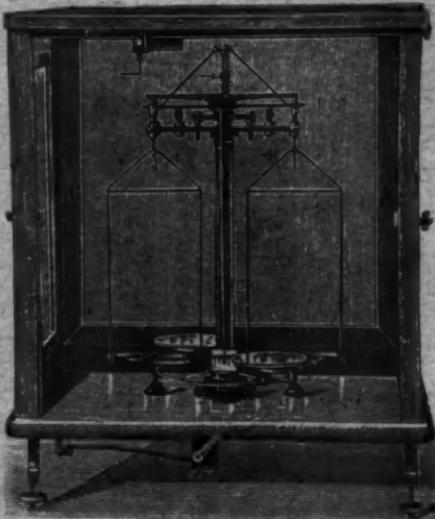
zu Röntgen'schen Versuchen.

Compensationsapparate mit Clarke's Normalelement,  
Rheostaten, Vorschaltwiderstände, physikalische Apparate,  
Elemente und Tauchbatterieen.

Keiser & Schmidt,

Berlin N., Johannisstrasse 20.

Werkstatt für Praecisionswaagen von Paul Bunge  
Hamburg, Ottostr. 13.



Physikalische und analytische Waagen mit und ohne Wäge-  
vorrichtung. Gewichte aus Argentan II, verplatinirtem Messing,  
Iberscystal, Platin-Iridium mit grösster Genauigkeit unter sich  
und mit den Normalen stimmd.

Analytische Waage mit Vorrichtung beim Aufstellen der Wägeobjekte das Gewicht  
derselben sofort in Grammen abzulesen. — Cataloge gratis und franco.

Neuheit! Physikalische Waage mit Vorrichtung zur  
Verlängerung der Wägechälen bei geschlossenen Gehäuse mit  
Maßstab- und Observationsvorrichtung auf 5 Meter, zur Ver-  
gleichung von Gewichten, bis 1 K. Tragfähigkeit.

Umbreit & Matthes



Leipzig

## Cupron-Element.

Regenerirbares Kupferoxyd-Alkali-Zink-Element.

Vorzüglich geeignet zu elektro-chem. Analyse. Vollständiger Ersatz für kleine Akkumulatoren.

Ausführliche Brochüre gratis.  
14. Referenzen von Hochschulen und Instituten.

Umbreit & Matthes, Leipzig 24, Eutritzscherstr. 11.

## Apparate

zur objectiven Darstellung

der Spectral- und Polarisations-Erscheinungen, mikroskopischer Vergroßerungen photographischer und gemalter Bilder von wissenschaftlichen Gegenständen, von Gegenständen u. s. w.

Optisches Institut von



## Glasphotogramme.

Präzisionsarbeiten auf periodische Anforderungen gratis.

Optisches Institut  
von A. Krüss in Hamburg.

A. Krüss in Hamburg.

## Werner & Pfleiderer,

Cannstatt (Wttbg.)

Berlin, Wien, Paris, London.

75 höchste  
Auszeichnungen.



Stahl, Eisen, Eisen  
Platten in  
allen Größen.

„Universal“-  
Knot- und Misch-Maschinen,  
Walzwerke, Pressen,  
Pillenmaschinen, Siebwerke,  
Trockeneinrichtungen  
für die  
gesammte Chemische Industrie,  
besonders für

Farben, Klitter, Fette, Seifen, Düngmittel, Gummi, electr. Kohle,	Isolirmasse, Kunststein, Salben, Linoleum, Schlosspulver, Zündmassen.
--	--

Mit vier Beilagen von The Journal of Physical Chemistry in Ithaca N. Y., Johann Ambrosius Barth in Leipzig, Ferd. Enke in Stuttgart und R. Fuess in Steglitz bei Berlin.

Druck von Metzger & Wittig in Leipzig.

22-15

